

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140134

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C08F216/14  
C08F 32/00  
C08F212/08  
C08F220/22  
C08F220/28  
C08F220/40  
C08F299/02  
C08G 61/10  
C08G 65/42  
H01B 3/44

(21)Application number : 10-196640

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.06.1998

(72)Inventor : SATAKE SOICHI  
INOUE MASAHITO  
SAITOU TAKAO

(30)Priority

Priority number : 09190673  
09257871

Priority date : 30.06.1997  
04.09.1997

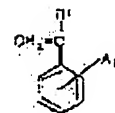
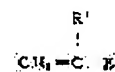
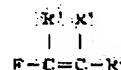
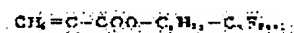
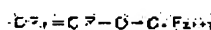
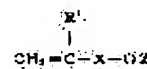
Priority country : JP  
JP

## (54) POLYMERIZABLE RESIN AND INSULATOR MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin which can form a thin film having low permittivity, excellent heat resistance and solvent resistance, low water absorptivity, excellent electrical insulation properties, adhesion, etc. by selecting a polymerizable resin having a specified number-average molecular weight and being a copolymer comprising an alkenyl-ether-group-containing monomer and a monomer selected from specified groups in a specified weight ratio.

SOLUTION: There is selected a polymerizable resin having a number-average molecular weight of 2,000-1,000,000 and comprising a monomer of formula I and at least monomer selected from monomers of formulas II-VI in a weight ratio of (the monomer of formula I)/the total of monomers of formulas II to VI in a weight ratio of 5/95 to 95/5. In the formula, R<sup>1</sup> is H or CH<sub>3</sub>; X is -COO-R<sup>2</sup>- or -O-R<sup>2</sup>-; R<sup>2</sup> is an (OH or halogen-substituted) 1-6C alkylene; ZO is a 2-5C alkenyl ether; (n) is 1-10; (m) is 0-6; R<sup>3</sup> is H or F; R<sup>4</sup> is R<sup>3</sup> or Cl; R<sup>5</sup> is R<sup>3</sup> or CF<sub>3</sub>; E is -COO-R<sup>6</sup> or -O-R<sup>6</sup>; R<sup>6</sup> is an (OH- or halogen-substituted) 3-15C cycloalkyl or a cycloalkenyl; A is an alkyl, OH or a halogen; and (k) is 0-5.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

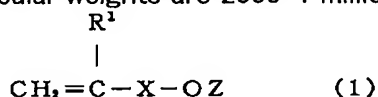
2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

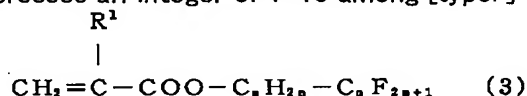
[Claim 1]By copolymer of a monomer (1) expressed with a following general formula (1), and a monomer more than a kind chosen from a group which consists of general formula (2) monomer [ which is expressed with - (6) ] (2) - (6). A monomer (1) Polymerization nature resin, wherein / [sum total of a monomer (2) - a monomer (6)] is 5 / 95 - 95/5 in a weight ratio and these number average molecular weights are 2000-1 million.



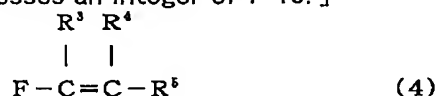
$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. X is  $-COO-R^2-$  or  $-O-R^2-$  and  $R^2$  is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a hydroxyl group or a halogen atom. ZO is an alkenyl ether group of the carbon numbers 2-5. ]

$CF_2=CF-O-C_nF_{2n+1}$  (2)

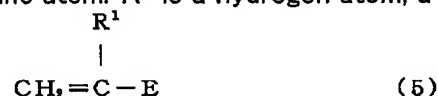
n expresses an integer of 1-10 among [type. ]



$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. m expresses an integer of 0-6 and n expresses an integer of 1-10. ]

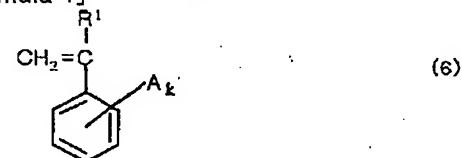


$R^3$  is a hydrogen atom or a fluorine atom among [type.  $R^4$  is a hydrogen atom, a chlorine atom, or a fluorine atom.  $R^5$  is a hydrogen atom, a fluorine atom, or a trifluoromethyl group. ]



$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. E is  $-COO-R^6$  or  $-O-R^6$  and  $R^6$  expresses an annular alkyl group or an annular alkenyl group of the carbon numbers 3-15 which may be replaced in part with a hydroxyl group or a halogen atom. ]

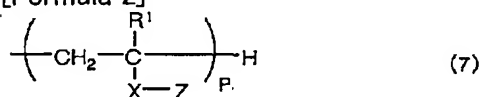
[Formula 1]



As for R<sup>1</sup>, alkyl group, hydroxyl group, or halogen atom; k of hydrogen atom or methyl group; A is the number of 0-5 among [type.]

[Claim 2] A methyl group in cyclic olefin system resin (A0) and said cyclic olefin system resin (A0), At least one hydrogen atom in a methylene group and a methine group is replaced by an organic group expressed with a following general formula (7), The number average molecular weight Resin (A1) of 2000-1 million, polyphenylene system resin (B0), At least one hydrogen atom in a methyl group in polyphenylene system resin (B0), a methylene group, and a methine group is replaced by an organic group expressed with a following general formula (7), The number average molecular weight Resin (B1) of 2000-1 million, polyolefin system resin (C0), And at least one hydrogen atom in a methyl group in said polyolefin system resin (C0), a methylene group, and a methine group is replaced by an organic group expressed with a following general formula (7), one sort of \*\*\*\*\* chosen from a group which the number average molecular weight becomes from resin (C1) of 2000-1 million — 2 or more sorts of resin mixture [— however, Polymerization nature resin consisting of] except one sort of resin or two or more sorts of resin mixtures which are chosen from a group which consists of cyclic olefin system resin (A0), polyphenylene system resin (B0), and polyolefin system resin (C0).

[Formula 2]



R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or a methyl group among [type. X is -COO-R<sup>2</sup>- or -O-R<sup>2</sup>- and R<sup>2</sup> is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with the hydroxyl group or the halogen atom. ZO is an alkenyl ether group of the carbon numbers 2-5. p is one or more integers.]

[Claim 3] This cyclic olefin system resin (A<sub>0</sub>) The 6-methyl-1,4:5,8-dimethano- 1, 4, 4a, 5, 6, 7, and 8, 8a-octahydronaphthalene, The polymerization nature resin according to claim 2 which is cyclic olefin system resin which it comes to derive from one or more sorts of cyclic olefin system monomers or these monomers, and copolymeric monomers which are chosen from a group which consists of a dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene.

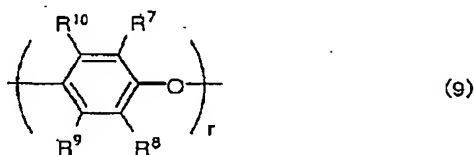
[Claim 4] The polymerization nature resin according to claim 2 in which this polyphenylene ether system resin (B<sub>0</sub>) is resin expressed with a following general formula (8).

[Formula 3]



q is an integer of 1-6 among [type, and J is a polyphenylene ether chain which comprises substantially a unit expressed with a following general formula (9). a time of Q expressing a hydrogen atom, when q is 1, and q being 2-6 — Q — the ortho position and the para position of a hydroxy group — a polymerization — residue excluding hydrogen from a phenolic hydroxyl group of a compound which has a hydroxyphenyl group which has an inertness substituent in [ q ] one molecule is expressed.]

[Formula 4]

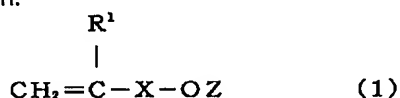


(Here, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, and R<sup>10</sup> express a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, an aryl group, a halo alkyl group, or a halogen atom independently respectively.) r expresses one or more integers.

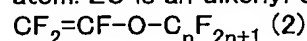
[Claim 5] The polymerization nature resin according to claim 2 which is polyolefin system resin which it comes to derive from one or more sorts of monomers as which this olefin system resin (C<sub>0</sub>) is chosen from a group which consists of styrene, ethylene, propylene, butadiene, and acrylonitrile.

[Claim 6]claims 1-5 which are one or more sorts of bases chosen from a group which an alkenyl ether group becomes from a propenyl ether group, a vinyl ether group, and allyl ether groups — either — polymerization nature resin of a statement.

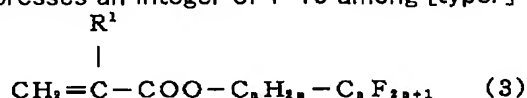
[Claim 7]By copolymer of a monomer (1) expressed with a following general formula (1), and a monomer more than a kind chosen from general formula (2) monomer [ which is expressed with - (6) ] (2) - (6). A manufacturing method of polymerization nature resin, wherein monomer (1)/[sum total of a monomer (2) - a monomer (6)] uses 5 / 95 - 95/5 by a weight ratio in a manufacturing method of polymerization nature resin (1) whose number average molecular weights are 2000-1 million.



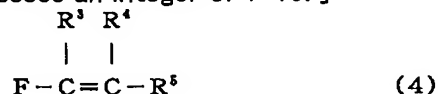
$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. X is  $-COO-R^2-$  or  $-O-R^2-$  and  $R^2$  is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a hydroxyl group or a halogen atom. ZO is an alkenyl ether group of the carbon numbers 2-5. ]



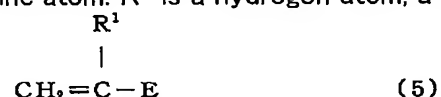
n expresses an integer of 1-10 among [type. ]



$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. m expresses an integer of 0-6 and n expresses an integer of 1-10. ]

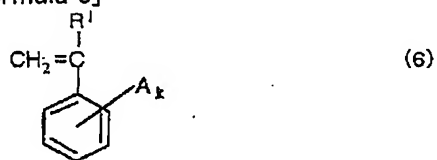


$R^3$  is a hydrogen atom or a fluorine atom among [type.  $R^4$  is a hydrogen atom, a chlorine atom, or a fluorine atom.  $R^5$  is a hydrogen atom, a fluorine atom, or a trifluoromethyl group. ]



$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. E is  $-COO-R^6$  or  $-O-R^6$  and  $R^6$  expresses an annular alkyl group or an annular alkenyl group of the carbon numbers 3-15 which may be replaced in part with a hydroxyl group or a halogen atom. ]

[Formula 5]



As for  $R^1$ , alkyl group, hydroxyl group, or halogen atom; k of hydrogen atom or methyl group; A is the number of 0-5 among [type. ]

[Claim 8]a claim — a curing method of polymerization nature resin characterized for polymerization nature resin of a statement by cationic polymerization or carrying out a radical polymerization one to 6 either.

[Claim 9]a claim — hardening resin characterized for polymerization nature resin of a statement by cationic polymerization or coming to carry out a radical polymerization one to 6 either.

[Claim 10]a claim — an insulator consisting polymerization nature resin of a statement of cationic polymerization or hardening resin produced by making carry out a radical polymerization one to 6

either.

[Claim 11]An insulator, wherein it has at least one alkenyl ether group in intramolecular and a dielectric constant consists polymerization nature resin (D) which is 3.0 or less of cationic polymerization or hardening resin produced by making carry out a radical polymerization.

[Claim 12]The insulator according to claim 11 which are one or more sorts of bases chosen from a group which an alkenyl ether group becomes from a propenyl ether group, a vinyl ether group, and allyl ether groups.

[Claim 13]a claim — an electric appliance part which incorporates an insulator of a statement ten to 12 either.

[Claim 14]a claim — an electric appliance which incorporates an insulator of a statement ten to 12 either.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**This invention is excellent in especially a lower dielectric constant about the polymerization nature resin composition and insulator which can form the thin film excellent in heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, a lower dielectric constant, adhesion, chemical resistance, etc. It is related with the polymerization nature resin composition and insulator which constitute the overcoat material or layer insulation material used for the circuit board furthermore used for various electric appliances, electronic parts, and a semiconductor device. However, the polymerization nature resin composition and insulator of this invention are not what is limited to use of the above technical fields, Taking advantage of the characteristics, such as the above outstanding heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, a lower dielectric constant, and chemical resistance, it can use in various fields and is used especially for formation of a thin film.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**The semiconductor in the electronics industry field, IC, a hybrid IC, As insulating materials, such as overcoat material used for a wiring circuit board, a display device, a display piece, etc., or layer insulation material, various things, such as a passivation film, a solder resist, resist for plating, layer insulation material, and a moisture-proof protective film, are known. As for these insulating materials, highly-efficient-izing and high-reliability have been desired more with the miniaturization of electronic parts in recent years, densification, or improvement in the speed.

**[0003]**Conventionally, as a resin composition which constitutes these insulating materials, an epoxy resin system constituent, polyimide system resin, or a polybutadiene system constituent is known. However, as for an epoxy resin or polyimide resin, there is a problem in moisture resistance, and an electrical property, especially the dielectric characteristics in a high frequency region have the technical problem that it is bad. Polybutadiene system resin has a problem in respect of the heat resistance of what has good moisture resistance and dielectric characteristics.

**[0004]**In order to satisfy the characteristic required for insulating materials, such as the above overcoat materials or layer insulation material, a new material is desired, and use of the polyolefin system resin which has a good electrical property, or polyphenylene ether system resin can be considered. However, since polyolefin system resin and polyphenylene ether system resin were thermoplastics, there were problems, like that heat resistance is not necessarily enough and when multilayering, a lower layer will be invaded with a solvent.

**[0005]**As conventional technology for solving such a problem, For example, in the copolymer of a norbornene type monomer and ethylene, the method of improving heat resistance, solvent resistance, etc. is proposed sulfur bridge construction, organicity-ized oxide bridge construction, electron beam bridge construction, or by carrying out radiation-induced crosslinking (JP,62-34924,A). However, it became clear that there was a problem in application to insulating materials, such as overcoat material or layer insulation material, from which point [ need / sulphuric remains the preservation stability of blend liquid, and great plant-and-equipment investment / these methods ].

**[0006]**Although the method (JP,08-259784,A) of improving heat resistance, solvent resistance, etc. by stiffening the resin composition which made the resin which introduced the epoxy group into the cyclic olefin system resin represented with norbornene system resin distribute a cross linking agent is proposed, Since these methods are using the epoxy group and the functional group with high

polarizability called a cross linking agent as a hardening functional group, they have a problem in respect of dielectric characteristics.

[0007] The polyphenylene ether replaced by the propargyl group or the allyl group, polyphenylene ether including a double bond or a double bond and unsaturated carboxylic acid, or its acid anhydride modified polyphenylene ether is proposed (JP,01-69628,A.) JP,01-69629,A, JP,01-113425,A, JP,01-113426,A, JP,01-239017,A etc. these as a hardening functional group An allyl group, Since an olefin nature unsaturated bond or unsaturated carboxylic acid was used, hardening reactivity and in order to fully harden especially by being inferior to the hardening reactivity in the inside of oxygen (inside of the air), it needed to carry out under the inert gas atmosphere of nitrogen etc.

[0008]

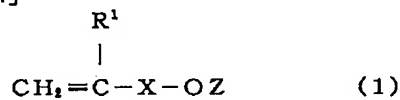
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention Heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, a lower dielectric constant, adhesion, It aims at solving the problem of the above insulating materials by providing insulating materials which can form the thin film excellent in chemical resistance, processability, etc., such as a polymerization nature resin composition and overcoat material, or layer insulation material.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons found out an insulator using polymerization nature resin and it excellent in heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, a lower dielectric constant, adhesion, chemical resistance, processability, etc., and reached this invention.

[0010] Namely, the 1st is copolymer of a monomer (1) expressed with a following general formula (1) of this invention, and a monomer more than a kind chosen from general formula (2) monomer [ which is expressed with - (6) ] (2) - (6), Monomer (1) It is polymerization nature resin, wherein / [sum total of a monomer (2) - a monomer (6)] is 5 / 95 - 95/5 in a weight ratio and these number average molecular weights are 2000-1 million.

[0011]

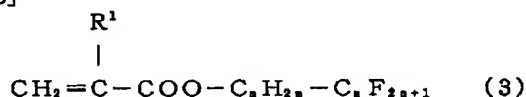


$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. X is  $-COO-R^2-$  or  $-O-R^2-$  and  $R^2$  is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with a hydroxyl group or a halogen atom. ZO is an alkenyl ether group of the carbon numbers 2-5. ]

[0012]  $CF_2=CF-O-C_nF_{2n+1}$  (2)

n expresses an integer of 1-10 among [type. ]

[0013]



$R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among [type. m expresses an integer of 0-6 and n expresses an integer of 1-10. ]

[0014]



$R^3$  is a hydrogen atom or a fluorine atom among [type.  $R^4$  is a hydrogen atom, a chlorine atom, or a fluorine atom.  $R^5$  is a hydrogen atom, a fluorine atom, or a trifluoromethyl group. ]

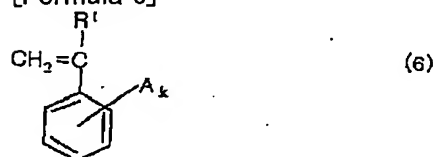
[0015]



R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or a methyl group among [type. E is -COO-R<sup>6</sup> or -O-R<sup>6</sup> and R<sup>6</sup> expresses an annular alkyl group or an annular alkenyl group of the carbon numbers 3-15 which may be replaced in part with a hydroxyl group or a halogen atom. ]

[0016]

[Formula 6]

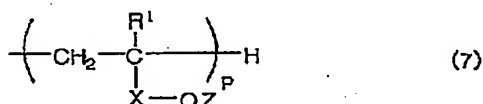


[0017]As for R<sup>1</sup>, alkyl group, hydroxyl group, or halogen atom; k of hydrogen atom or methyl group; A is the number of 0-5 among [type. ]

[0018]The 2nd of this invention Cyclic olefin system resin (A<sub>0</sub>), polyphenylene ether system resin (B<sub>0</sub>), Olefin system resin (C<sub>0</sub>); and these cyclic olefin system resin (A<sub>0</sub>), A methyl group in polyphenylene ether system resin (B<sub>0</sub>) and olefin system resin (C<sub>0</sub>). At least one hydrogen of a methylene group or a methine group is replaced by an organic group expressed with a following general formula (7) containing an alkenyl ether group, one sort of resin chosen from a group which the number average molecular weight becomes from resin of 2000-1 million, or 2 or more sorts of resin mixture [— however, One sort of \*\*\*\*\* chosen from a group which consists of cyclic olefin system resin (A<sub>0</sub>), polyphenylene system resin (B<sub>0</sub>), and polyolefin system resin (C<sub>0</sub>) are polymerization nature resin consisting of] except two or more sorts of resin mixtures.

[0019]

[Formula 7]



[0020]R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or a methyl group among [type. X is -COO-R<sup>2</sup>- or -O-R<sup>2</sup>- and R<sup>2</sup> is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with the hydroxyl group or the halogen atom. ZO is an alkenyl ether group of the carbon numbers 2-5. p is one or more integers. ]

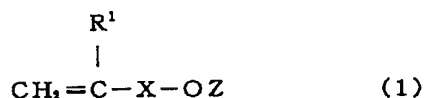
[0021]The 3rd of this invention is a manufacturing method of above-mentioned polymerization nature resin, and the 4th is a curing method of the same above-mentioned polymerization nature resin. The 5th is hardening resin obtained by the 4th curing method. It is an insulator furthermore characterized by the 6th of this invention having at least one alkenyl ether group in intramolecular, and consisting polymerization nature resin (D) whose dielectric constant is 3.0 or less of cationic polymerization or hardening resin produced by making carry out a radical polymerization, The 7th is an electric appliance part and an electric appliance incorporating this insulator.

[0022]

[Embodiment of the Invention]Polymerization nature resin in the 1st of this invention uses as an essential ingredient the monomer containing the alkenyl ether group expressed with a following general formula (1), It is easily obtained by carrying out copolymerization of the copolymer with the monomer more than a kind chosen from the monomer expressed with this and general formula (2) - (6) by the method of the usual radical polymerization.

[0023]

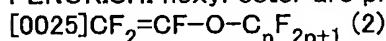




Among a general formula (1), although  $\text{R}^1$  expresses a hydrogen atom or a methyl group, the viewpoint of a dielectric constant to a methyl group is preferred. X is  $-\text{COO}-\text{R}^2-$  or  $-\text{O}-\text{R}^2-$ .

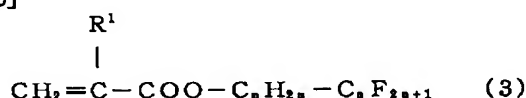
Although  $\text{R}^2$  is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with the hydroxyl group or the halogen atom, the alkylene group of the carbon numbers 1-6 which are not replaced from a viewpoint of a dielectric constant is preferred. ZO expresses the alkenyl ether group of the carbon numbers 2-5. As an alkenyl ether group, although a propenyl ether group, a vinyl ether group, allyl ether groups, etc. are mentioned, the reactant viewpoint of a polymerization nature functional group to a propenyl ether group is preferred. In a general formula (1), resin material nature (brittleness, shock resistance, etc.) of the carbon combined with X and the thing which has X between ZO(s) when polymerizing polymerization nature resin improves compared with a thing without X.

[0024] As a monomer containing the alkenyl ether group expressed with a general formula (1), specifically, For example, acrylic acid pro PENOKISHI ethyl ester, methacrylic acid pro PENOKISHI ethyl ester, Pro PENOKISHI ethyl vinyl ether, acrylic acid pro PENOKISHI propyl ester, Methacrylic acid pro PENOKISHI propyl ester, pro PENOKISHI propylvinyl ether, Acrylic acid 3-pro \*\*\*\*\*- 2-hydroxy propyl ester, Acrylic acid 3-pro \*\*\*\*\*- 2-chloropropyl ester, methacrylic acid 3-pro \*\*\*\*\*- 2-chloropropyl ester, Methacrylic acid pro PENOKISHI butylester, propenyl ether content monomer [, such as methacrylic acid pro PENOKISHI hexyl ester, ]; -- vinyl ether content monomer [, such as methacrylic acid vinyloxy ethyl ester, ]; -- vinyl ether content monomers, such as methacrylic acid allyloxy ethyl ester, etc. are mentioned. The reactant viewpoint of a polymerization nature functional group to a propenyl ether group content monomer is preferred. The acrylic acid pro PENOKISHI ethyl ester from a viewpoint of a dielectric constant, methacrylic acid pro PENOKISHI ethyl ester, Pro PENOKISHI ethyl vinyl ether, acrylic acid pro PENOKISHI propyl ester, methacrylic acid pro PENOKISHI propyl ester, pro PENOKISHI propylvinyl ether, methacrylic acid pro PENOKISHI butylester, and methacrylic acid pro PENOKISHI hexyl ester are preferred.



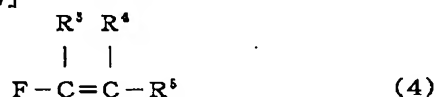
n is usually an integer of 1-10 among a general formula (2). Specifically as a monomer expressed with this formula, there are perfluoro propylvinyl ether etc., for example.

[0026]



Among a general formula (3), although  $\text{R}^1$  expresses a hydrogen atom or a methyl group, the viewpoint of a dielectric constant to a methyl group is preferred. m expresses the integer of 0-6 and n usually expresses the integer of 1-10. Specifically as a monomer expressed with this formula, there are perfluoro ethyl acrylate, perfluoro ethyl methacrylate, etc., for example. The viewpoint of a dielectric constant to perfluoro ethyl methacrylate is preferred.

[0027]



$\text{R}^3$  is a hydrogen atom or a fluorine atom among a general formula (4).  $\text{R}^4$  is a hydrogen atom, a chlorine atom, or a fluorine atom.  $\text{R}^5$  is a hydrogen atom, a fluorine atom, or the trifluoromethyl groups. Specifically as a monomer expressed with this formula, there are vinyl fluoridation, vinylidene fluoride, chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, etc., for example. The tetrafluoroethylene from a viewpoint of a dielectric constant and hexafluoropropylene are preferred.

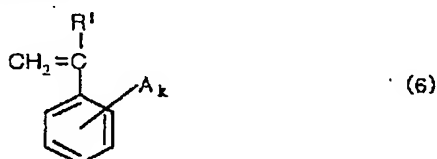
[0028]



$\text{R}^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (5). E is  $-\text{COO}-\text{R}^6$  or  $-\text{O}-\text{R}^6$  and  $\text{R}^6$  expresses the annular alkyl group or annular alkenyl group of the carbon numbers 3-15 which may be replaced in part with the hydroxyl group or the halogen atom. The alkenyl ether monomer which has an acrylate monomer in which the monomer expressed with this formula has an annular alkyl group or an annular alkenyl group (meta) and an annular alkyl group, or an annular alkenyl group is mentioned. As the annular alkyl group or alkenyl group of the carbon numbers 3-15, a xenyl group is preferred to an isobornyl group, an adamantyl group, a cyclohexyl group, and cyclo, for example.

[0029]

[Formula 8]



[0030]  $\text{R}^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (6), A is an alkyl group, a hydroxyl group, or a halogen atom, and k is the number of 0-5. When k is 2-5, the same kind may be sufficient as A and combination of a different kind may be sufficient as it. As styrene expressed with a general formula (6), the styrene replaced by alkyl groups, such as a styrene; alpha-methylstyrene; halogen atom, a hydroxyl group, and a methyl group, is mentioned. Specifically, for example o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, alpha-bromostyrene, o-bromostyrene, m-bromostyrene, p-bromostyrene, There are o-chlorostyrene, m-chlorostyrene, p-chlorostyrene o-fluorostyrene, m-fluorostyrene, p-fluorostyrene, 2,6-dichlorostyrene, 2,6-difluorostyrene, 2,3,4,5,6-pentafluoro styrene, etc. Styrene from a dielectric constant and a heat-resistant viewpoint, o-methylstyrene, p-methylstyrene, o-fluorostyrene, m-fluorostyrene, p-fluorostyrene, 2,6-difluorostyrene, and 2,3,4,5,6-pentafluoro styrene are preferred.

[0031] Polymerization nature resin in the 1st of this invention is easily obtained by carrying out copolymerization of the monomer more than a kind chosen from a group which consists of a monomer containing alkenyl ether expressed with a general formula (1), and a monomer expressed with general formula (2) - (6) by a method of the usual radical polymerization. this resin uses a monomer (1) as an essential ingredient — duality of combination with a kind of monomer (2) - (6) — a copolymer may be sufficient and plural copolymers which combined a monomer (1) with two or more sorts of monomers of monomer (2) - (6) further may be sufficient.

[0032] When a dielectric constant of polymerization nature resin obtained, heat resistance, and processability are taken into consideration, plural copolymers desirable especially a desirable thing, A monomer to constitute Combination of (1) - (2) - (3), combination of (1) - (2) - (4), (1) They are combination of - (3) - (4), combination of (1) - (2) - (5), combination of (1) - (2) - (6), combination of (1) - (5) - (6), and the combination of (1) and (2) - (5) - (6). as the monomer composition ratio of a copolymer — monomer (1) / [sum total of a monomer (2) - a monomer (6)] — a weight ratio — usually — 5 / 95 - 95 / 5 — it is 20 / 80 - 70 / 30 preferably. Monomer (1) When the heat resistance of resin after hardening is inferior in / [sum total of a monomer (2) - a monomer (6)] being less than 5 / 95 and 95 / 5 is exceeded, resin strength of resin after hardening is inferior. In the case of 3 yuan or more, monomer (2) [sum total of monomer (2) - (4)] / [sum total of a monomer (5) and (6)] of composition ratio of - (6) is usually 10 / 90 - 90 / 10 in a weight ratio, but it is 30 / 70 - 70 / 30 preferably. [ from a point that resin of a lower dielectric constant is obtained ] These monomers (1) Any of block like shape or the shape of random may be sufficient as an integrated state of - (6). a number average molecular weight (GPC analytical value which uses cyclohexane as a solvent) of the above-mentioned polymerization nature resin — usually — 2000-1 million — it is a thing of 30,000-600,000 preferably. Resin strength of resin before hardening and after hardening and heat resistance

are inferior in a number average molecular weight being less than 2000, and when 1 million is exceeded, the processability of resin before hardening is inferior.

[0033]an additive agent (a bulking agent.) of quantity of a range which does not spoil the purpose of this invention the making desired performance give polymerization nature resin of this invention according to the use purpose Thermoplastics or thermal polymerization nature resin besides antioxidant, thermostabilizer, ultraviolet ray absorbent, spray-for-preventing-static-electricity, plasticizer, paints, color, colorant, fire retardant, and fire-resistant auxiliary agent; etc. can be blended and used. As these additive agents, for example Plasticizer; halogen systems, such as spray-for-preventing-static-electricity; polyolefin system waxes, such as ultraviolet ray absorbent; amine systems, such as thermostabilizer; benzophenone series, such as antioxidant; phenol systems, such as bulking agent; phenol systems, Lynn systems, etc., such as silica, and phthalic ester, Thermoplastics, such as fire retardant of inorganic systems, such as organic systems, such as a phosphoric ester system, aluminium hydroxide, antimony oxide, and fire-resistant auxiliary agent; rubber; thermal polymerization nature resin, such as an epoxy resin, is mentioned.

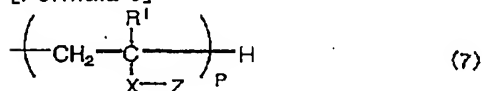
[0034]Polymerization nature resin of this invention may be dissolved and used for a solvent. As a solvent, especially if resin is dissolved, are not limited, but. For example, toluene, xylene, ethylbenzene, trimethyl benzene, chlorobenzene, a decalin, cyclohexane, a tetralin, a methylcyclohexane, diethylene glycol dimethyl ether, etc. can be used.

[0035]Polymerization nature resin of this invention may be used with various gestalten, such as a film, a bead, and a pellet. A film applies for example, this resin on a medium after solvent dilution, and is obtained by removing a solvent by desiccation. When a bead compounds for example, this resin, it is obtained by applying the technique of publicly known suspension polymerization and an emulsion polymerization. A pellet carries out heat melting for example, of this resin, and is obtained by making it cool within a mold.

[0036]The 2nd of this invention Cyclic olefin system resin ( $A_0$ ), polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ), Olefin system resin ( $C_0$ ); and these cyclic olefin system resin ( $A_0$ ), A methyl group in polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) and olefin system resin ( $C_0$ ), Although at least one hydrogen of a methylene group or a methine group is replaced by an organic group expressed with a following general formula (7) containing an alkenyl ether group and the number average molecular weight is one sort of resin or two or more sorts of resin mixtures which are chosen from a group which consists of resin of 2000-1 million, However, one sort of \*\*\*\*\* chosen from a group which consists of cyclic olefin system resin ( $A_0$ ), polyphenylene system resin ( $B_0$ ), and polyolefin system resin ( $C_0$ ) are polymerization nature resin consisting of one sort of resin or two or more sorts of resin mixtures except two or more sorts of resin mixtures.

[0037]

[Formula 9]



[0038]As cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) used by the 2nd invention, For example, the hydrogenation thing of the random addition type copolymers of the polymer of a norbornene type monomer, a norbornene type monomer, and other monomers with copolymerizable alpha olefins and these (\*\*) polymers, etc. can be mentioned. These cyclic olefin system resin can be manufactured by the publicly known polymerizing method, and the polymerization has the addition condensation method and ring-opening-polymerization method for having used the endocyclic double bond of the norbornene type monomer. Hereafter, it illustrates still in detail about the kind of cyclic olefin system resin used by this invention.

( $A_0$ -1) The addition copolymer of a resin ( $A_0$ -2) norbornene type monomer, and ethylene and alpha olefins which hydrogenated the ring breakage (\*\*) polymer of the norbornene type monomer, Or it is water about the addition (\*\*) polymer or this addition (\*\*) polymer of the norbornene type monomer produced by making carry out the addition (\*\*) polymerization of the resin ( $A_0$ -3) norbornene type monomer which hydrogenated this copolymer. Matter-added resin [0039]Thermoplastic cyclic olefin

system resin of above-mentioned - ( $A_0-1$ ) ( $A_0-3$ ) is manufactured by the following various methods.

( $A_0-1$ ) Titanium and a tungsten compound are made into a catalyst by a publicly known ring-opening-polymerization method. The ring breakage (\*\*) polymerization of a kind of norbornene type monomer is carried out at least, a ring breakage (\*\*) polymer is manufactured, subsequently a carbon-carbon double bond in said ring breakage (\*\*) polymer is hydrogenated by the usual hydrogenation method, and thermoplastic cyclic olefin system resin is manufactured.

( $A_0-2$ ) At least a kind of norbornene type monomer and unsaturated monomers, such as ethylene and alpha olefins. If addition copolymerization is carried out by a publicly known method using a transition metal compound (for example, titanium compound) / aluminium compound system catalyst, a copolymer is obtained and there is necessity, this copolymer will be hydrogenated and thermoplastic cyclic olefin system resin will be manufactured.

( $A_0-3$ ) A kind of norbornene type monomer is used for a transition metal compound (for example, titanium compound) / aluminium compound system catalyst, or a catalyst of a palladium system at least. An addition (\*\*) polymerization is carried out by a publicly known method, an addition (\*\*) polymer is manufactured, an addition (\*\*) polymer obtained if needed is hydrogenated, and thermoplastic cyclic olefin system resin is manufactured.

[0040] In that case, after a polymerization (\*\*), it can hydrogenate and the above ( $A_0-1$ ) and a polymer (\*\*) - ( $A_0-3$ ) can be saturated, although a carbon-carbon double bond exists in

intramolecular depending on a kind of norbornene system monomer to be used. a hydrogenation rate in these resin — heat resistance — from a viewpoint of photodegradation-proof nature — usually — it is not less than 99% more preferably not less than 95% not less than 90%.

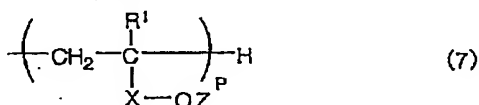
[0041] As a cyclic olefin system monomer used in order to manufacture cyclic olefin system resin ( $A_0$ ), A norbornene type monomer currently indicated by JP,3-14882,A, JP,3-122137,A, JP,2-227424,A, and JP,2-276842,A can be mentioned. As a norbornene type monomer, for example Norbornene, a dicyclopentadiene, Dimethano octahydronaphthalene, dimethano cyclopentadieno naphthalene, An addition of 3 - a tetramer, a cyclopentadiene, tetrahydro indene, etc. of a cyclopentadiene; Alkyl of these norbornene type compound, Alkylidene, an aromatic substitution derivative; polar group substituted derivatives, such as halogen of substitution or an unsubstituted norbornene type compound, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imido group, and a silyl group, etc. can be mentioned. As an example of these norbornene type monomers, For example, 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5,5-dimethyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-cyano 2-norbornene, 5-methyl-5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene; A dicyclopentadiene, 2,3-dihydrodicyclopentadiene; 6-methyl-1,4:5,8-dimethano-1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-ethyl-1,4:5,8-dimethano-1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 2,3-cyclopentadieno naphthalene and 6-ethylidene-1,4:5,8-dimethano-1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-chloro-1,4:5,8-dimethano-1,4,4 a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene and 6-cyano 1,4:5,8-dimethano-1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-pyridyl 1,4:5,8-dimethano-1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-carbomethoxy-1,4:5,8-dimethano-1,4,4 a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene; 1,4:5,8-dimethano-1,2,3,4,4 a,5,8,8a-octahydro 2,3-cyclopentadieno naphthalene, 1,4: 5,10: 6,9-trimethano 1,2,3,4,4 a,5,5 a,6,9,9 a,10,10a-dodecahydro-2,3-cyclopentadieno anthracene; The 1,4-methano-1,4,4a, A 4 b,5,8,8 a,9a-octahydro fluorene, 5,8-methano-1,2,3,4,4 a,5,8,8a-octahydro 2,3-cyclopentadieno naphthalene, etc. can be mentioned. These norbornene type monomers are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. Also in these, dimethano octahydronaphthalene, such as the 6-methyl-1,4:5,8-dimethano-1, 4, 4a, 5, 6, 7, and 8 and 8a-octahydronaphthalene (MTD). A dicyclopentadiene (DCP), 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), and two or more sorts of such combination are preferred. [0042] As said norbornene type monomer and a copolymerizable unsaturated monomer, Ethylene, propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra decene, 1-hexa decene, Alpha olefins, such as 1-icosene; Cyclopentene, a cyclohexene, Alicyclic olefins, such as 3,4-dimethylcyclopentene, 3-methylcyclohexene, and a 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene; Styrene, vinyl aromatic compound [, such as alpha-methylstyrene, ]; — non-norbornene type alicyclic olefin [, such as 3a,5,6,7a-

tetrahydro 4,7-methano-1H-indene, ]; -- 1,4-hexadiene, 1,6-octadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, the 6-methyl- 1, 5-heptadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, Methyl tetrahydro indene, divinylbenzene, 1,5-hexadiene, nonconjugated diene; 2-propenyl-2,5-norbornadiene like norbornadiene, 1,3,5-octatriene, The triene like 1,4,9-decatriene can be illustrated. When manufacturing an addition polymer of a norbornene type monomer / nonconjugated diene, or an addition copolymer of norbornene type monomer / nonconjugated diene/and other unsaturated monomers, it can replace with nonconjugated diene like the above, and norbornene type nonconjugated diene can also be used. As such norbornene type nonconjugated diene, For example, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloromethyl 5-isopropenyl-2-norbornene, etc. can be mentioned. Therefore, as an addition copolymer like the above, MTD/ENB/ethylenic copolymer is included, for example. When carrying out copolymerization of norbornene type monomers and these unsaturated monomers, the amount of these unsaturated monomers used can be suitably defined according to a kind of unsaturated monomer, the physical properties of copolymer to generate, etc. a case where ethylene is used as an unsaturated monomer -- the amount of ethylene used -- usually -- less than 80 mol % -- desirable -- less than 70 mol % -- it is less than 60 mol % more preferably. a case where copolymerization of the unsaturated monomers other than ethylene is carried out for refining of molecular weight regulation or resin -- these unsaturated monomers -- usually -- less than 30 mol % -- desirable -- less than 20 mol % -- it is more preferably used at a rate not more than 10 mol %.

[0043] At least one hydrogen atom of a methyl group in cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) of this invention, a methylene group, or a methine group, Polymerization nature resin ( $A_1$ ) characterized by coming to be replaced by an organic group expressed with a following general formula (7) containing an alkenyl ether group can be obtained by introducing an alkenyl ether group into the aforementioned cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) by a reaction of degeneration. As an example of this reaction of degeneration, it can carry out by carrying out the grafting reaction of the alkenyl ether group content unsaturated monomer, for example to cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) etc.

[0044]

[Formula 10]



[0045]  $R^1$  is a hydrogen atom or a methyl group among a formula. X is  $-\text{COO}-R^2-$  or  $-\text{O}-R^2-$  and  $R^2$  is an alkylene group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced with the hydroxyl group or the halogen atom. ZO is an alkenyl ether group. p is usually one or more integers, and is not limited in particular. When p becomes large, many polymerization nature functional groups to the particular part in resin will exist.

[0046] The same thing as an alkenyl ether group described as a ZO basis of the 1st invention as an alkenyl ether group contained in polymerization nature resin ( $A_1$ ) is mentioned.

[0047] Polymerization nature resin ( $A_1$ ) of this invention is resin which has an alkenyl ether group in a side chain or an end piece, the number average molecular weight [analytical value by gel permeation chromatography (GPC) which uses cyclohexane as a solvent] -- usually -- 2000-1 million -- it is a thing of 8000-100,000 preferably. Content [weight x100; weight % of the weight / polymerization nature resin ( $A_1$ ) of an oxygen atom in an alkenyl ether group contained in polymerization nature resin ( $A_1$ )] of an alkenyl ether group is 0.1 to 3% of the weight of a rate preferably 0.05 to 5% of the weight.

As an alkenyl ether group, a reactant viewpoint of a polymerization nature functional group to a propenyl ether group is preferred.

[0048] It explains below still in detail about said polymerization nature resin ( $A_1$ ) and its manufacturing method.

[0049] Polymerization nature resin ( $A_1$ ) of this invention is obtained by carrying out the grafting reaction of the alkenyl ether group content unsaturated monomer to thermoplastic cyclic olefin

system resin ( $A_0$ ) manufactured as mentioned above, and introducing an alkenyl ether group into it.

[0050]The same thing as an alkenyl ether group content unsaturated monomer described as a monomer expressed with a general formula (1) of the 1st invention as this alkenyl ether group content unsaturated monomer that carries out a grafting reaction is mentioned.

[0051]A method to which a grafting reaction makes cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) and an alkenyl ether group content unsaturated monomer react in a solution (solution technique), Or it can carry out by a method (melting mixed method) to which melting-mix, or carry out melt kneading, and cyclic olefin system resin ( $A_0$ ), an alkenyl ether group content unsaturated monomer, and a radical source of release are made to react. This resultant is polymerization nature resin ( $A_1$ ). A grafting reaction is performed by heating cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) and an alkenyl ether group content unsaturated monomer in a temperature requirement (100 \*\* - 390 \*\*). Under the present circumstances, radical sources of release, such as peroxide, may be made to live together. Although both a solution technique and a melting mixed method can be used as a reaction method, a melting mixed method using an extruder etc. can carry out simple. Content of an alkenyl ether group is 0.1 to 3% of the weight of a rate preferably 0.05 to 5% of the weight.

[0052]It is independent about alkenyl ether group content cyclic olefin resin ( $A_1$ ) obtained by above-mentioned various methods as polymerization nature resin of this invention, Or it can be combined and used and may be a mixture of alkenyl ether group content cyclic olefin system resin ( $A_1$ ) and cyclic olefin system resin ( $A_0$ ) which does not contain an alkenyl ether group. Cyclic olefin system resin ( $A_1$ ) which has these alkenyl ether groups may contain functional groups, such as a hydroxyl group, an ester group, an organic silicon group, and a carboxylic acid group, besides an alkenyl ether group.

[0053]Although additive agents, such as an antioxidant and a thermostabilizer, can be added to polymerization nature resin ( $A_1$ ) of this invention and an additive agent quoted by the 1st this invention can be used for it as those examples according to a request, it is not limited to this.

[0054]A gestalt of polymerization nature resin ( $A_1$ ) of this invention is also acquired with the same gestalt as the 1st this invention.

[0055]Polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) used by the 2nd this invention is expressed with the following general formula (8).

[0056]

[Formula 11]

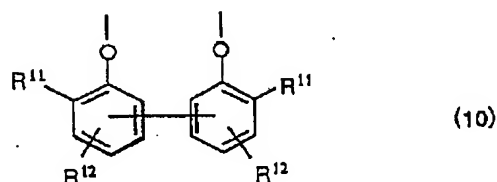


[0057]q is an integer of 1-6 among a formula. the time of Q expressing a hydrogen atom, when q is 1, and q being 2-6 — Q — the ortho position and the para position of a hydroxy group — a polymerization — the phenolic hydrogen residue of a compound which has a hydroxyphenyl group which has an inertness substituent in [ q ] one molecule is expressed.

[0058]the ortho position and the para position of the hydroxy group expressed with Q in a general formula (8) — a polymerization — as a typical example of the phenolic hydrogen residue of a compound which has a hydroxyphenyl group which has an inertness substituent in [ q ] one molecule, the compound expressed with following 4 sorts of general formula (10) - (13) is mentioned.

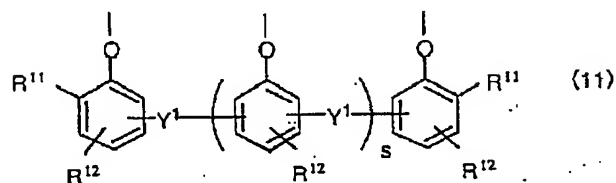
[0059]

[Formula 12]



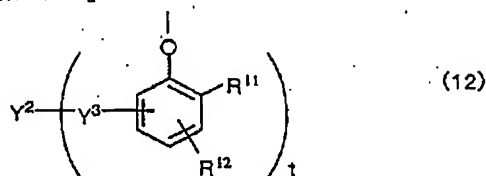
[0060]

[Formula 13]



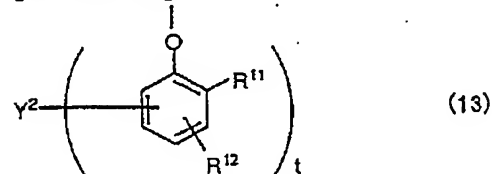
[0061]

[Formula 14]



[0062]

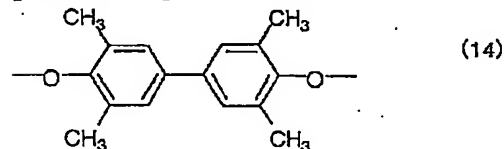
[Formula 15]



[0063]  $R^{11}$  and  $R^{12}$  express a straight-chain-shape alkyl group of the same or different carbon numbers 1-4 among a formula,  $Y^1$  Aliphatic hydrocarbon groups and those substituted derivatives, aromatic hydrocarbon groups, and those substituted derivatives, Oxygen, sulfur, a sulfonyl group, and a carbonyl group are expressed,  $Y^2$  expresses aliphatic hydrocarbon and those substituted derivatives, aromatic hydrocarbon groups, and those substituted derivatives, and  $Y^3$  expresses oxygen, sulfur, a sulfonyl group, and a carbonyl group. Two phenyl groups combined with  $R^{12}$  in \*\* 13,  $R^{12}$  and  $Y^1$  in \*\* 14, All connecting positions of  $R^{12}$  in \*\* 15,  $Y^3$  and  $R^{12}$  in \*\* 16, and  $Y^2$  show the ortho position and the para position of a phenolic hydroxyl group.  $s$  is an integer of 0-4 and  $t$  expresses an integer of 2-6. Following formula-ized (14) - (18) etc. are mentioned as an example.

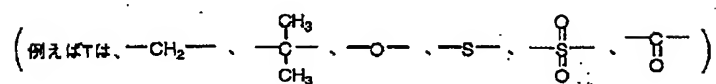
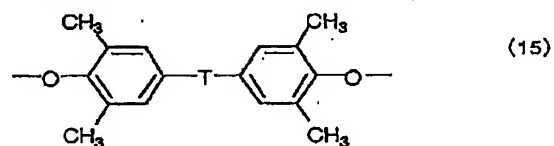
[0064]

[Formula 16]



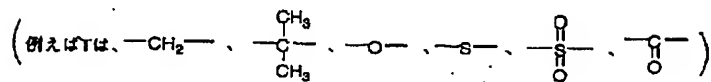
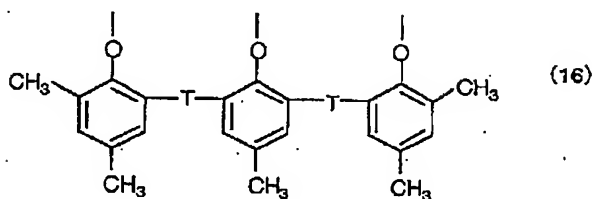
[0065]

[Formula 17]



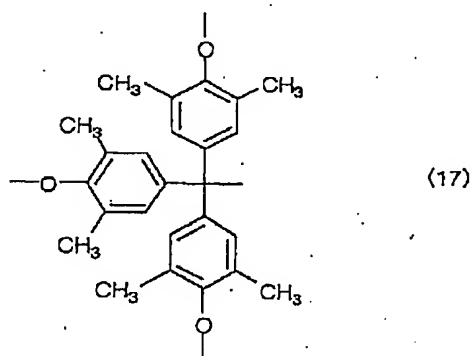
[0066]

[Formula 18]



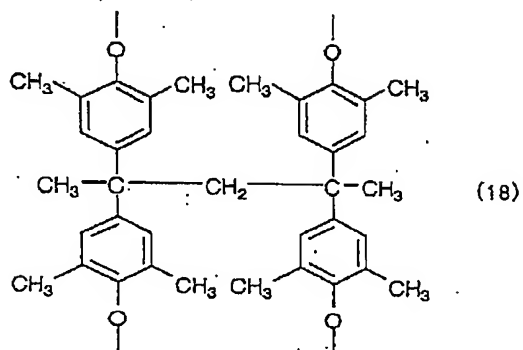
[0067]

[Formula 19]



[0068]

[Formula 20]

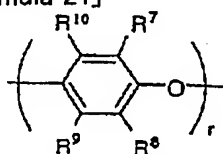




[0069]J in a general formula (8) is a polyphenylene ether chain which comprises substantially a unit expressed with a following general formula (9).

[0070]

[Formula 21]



(9)

[0071]In the above-mentioned general formula (9),  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , and  $R^{10}$  express a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, an aryl group, a halo alkyl group, and a halogen atom independently respectively. As an example of a low-grade alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-butyl group, an isobutyl group, etc. are mentioned. A phenyl group etc. are mentioned as an example of an aryl group, a bromomethyl group, a chloromethyl group, etc. are mentioned as an example of a halo alkyl group, and bromine, chlorine, etc. are mentioned as an example of a halogen atom.  $r$  expresses one or more integers.

[0072]As a desirable example of polyphenylene ether resin ( $B_0$ ) of a general formula (8) used for this invention, Poly obtained by homopolymerization of 2,6-dimethylphenol (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether), A poly (2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether) styrene graft polymer, a copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2,3,6-trimethyl phenol, a copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2-methyl-6-phenylphenol, etc. are mentioned.

[0073]About a molecular weight of polyphenylene ether resin ( $B_0$ ) described above, what has viscosity number  $\eta_{sp}/c$  measured with 30 \*\* and 0.5 g/dl of chloroform fluid in the range of 0.1-1.0 can use it good.

[0074]A methyl group in polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) of this invention, Polymerization nature resin ( $B_1$ ) characterized by coming to replace at least one hydrogen of a methylene group or a methine group by an organic group expressed with the above-mentioned general formula (7) containing an alkenyl ether group. It can obtain by introducing an alkenyl ether group into polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) like the above by a reaction of degeneration. As an example of this reaction of degeneration, it can carry out by carrying out the grafting reaction of the alkenyl ether group content unsaturated monomer to polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) etc.

[0075]The same thing as an alkenyl ether group described as a ZO basis of the 1st invention as an alkenyl ether group contained in polymerization nature resin ( $B_1$ ) is mentioned.

[0076]Polymerization nature resin ( $B_1$ ) of this invention is an alkenyl ether group resin which it has in a side chain or an end piece, and the number average molecular weight (analytical value by GPC which uses cyclohexane as a solvent), 2000-1 million — it is a thing of 8000-100,000 preferably, and content of an alkenyl ether group is 0.1 to 3% of the weight of a rate preferably 0.05 to 5% of the weight in polymer or a resin weight reference on the basis of oxygen weight of an alkenyl ether group. [ usually, ] As an alkenyl ether group, a reactant viewpoint of a polymerization nature functional group to a propenyl ether group is preferred.

[0077]It explains below still in detail about said polymerization nature resin ( $B_1$ ) and its manufacturing method.

[0078]Polymerization nature resin ( $B_1$ ) of this invention is obtained by carrying out the grafting reaction of the alkenyl ether group content unsaturated monomer to polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) manufactured as mentioned above, and introducing an alkenyl ether group into it.

[0079]The same thing as an alkenyl ether group content unsaturated monomer described as a monomer made to express with a general formula (1) of the 1st invention as this alkenyl ether group content unsaturated monomer that carries out a grafting reaction is mentioned.

[0080]A method to which a grafting reaction makes polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) and an alkenyl ether group content unsaturated monomer react in a solution using radical sources of release, such as peroxide (solution technique), Or it can carry out by a method (melting mixed method) to which carry out melt kneading of polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ), an alkenyl ether group content unsaturated monomer, and the radical source of release, and they are made to react. This resultant is polymerization nature resin ( $B_1$ ). A grafting reaction can be performed like a method of obtaining polymerization nature resin ( $A_1$ ) mentioned above.

[0081]It is independent about alkenyl ether group content polyphenylene ether system resin ( $B_1$ ) obtained by above-mentioned various methods as polymerization nature resin of this invention, Or it can be combined and used and may be a mixture of alkenyl ether group content polyphenylene ether system resin ( $B_1$ ) and polyphenylene ether system resin ( $B_0$ ) which does not contain an alkenyl ether group. Polyphenylene ether system resin ( $B_1$ ) which has these alkenyl ether groups may contain functional groups, such as a hydroxyl group, an ester group, an organic silicon group, and a carboxylic acid group, besides an alkenyl ether group.

[0082]Although additive agents, such as an antioxidant and a thermostabilizer, can be added to polymerization nature resin ( $B_1$ ) of this invention and an additive agent quoted by the 1st this invention can be used for it as those examples according to a request, it is not limited to this.

[0083]A gestalt of polymerization nature resin ( $B_1$ ) of this invention is also acquired with the same gestalt as the 1st this invention.

[0084]Polyolefin system resin ( $C_0$ ) used by the 2nd this invention is manufactured by polymerizing at least one sort of monomers by a publicly known method. For example, addition copolymerization of a kind of unsaturated monomer is carried out by a publicly known method using a transition metal compound (for example, titanium compound) / aluminium compound system catalyst at least, and polyolefin system resin is manufactured.

[0085]As a monomer used in order to manufacture polyolefin system resin ( $C_0$ ) used by this invention, styrene, ethylene, propylene, butadiene, and acrylonitrile can be mentioned. These monomers are independent, respectively or can be used combining two or more sorts.

[0086]Polymerization nature resin ( $C_1$ ) characterized by coming to replace at least one hydrogen of a methyl group in polyolefin system resin ( $C_0$ ) of this invention, a methylene group, or a methine group by an organic group expressed with the above-mentioned general formula (7) containing an alkenyl ether group, It can obtain by introducing an alkenyl ether group into polyolefin system resin ( $C_0$ ) like the above by a reaction of degeneration. As a reaction of degeneration, it can carry out by carrying out the grafting reaction of the alkenyl ether group content unsaturated monomer to polyolefin system resin ( $C_0$ ) etc.

[0087]The same thing as an alkenyl ether group described as a ZO basis of the 1st invention as an alkenyl ether group contained in polymerization nature resin ( $C_1$ ) is mentioned.

[0088]Polymerization nature resin ( $C_1$ ) of this invention is an alkenyl ether group resin which it has in a side chain or an end piece, and the number average molecular weight (GPC analytical value which uses cyclohexane as a solvent), 2000-1 million — it is a thing of 8000-100,000 preferably, and content of an alkenyl ether group is 0.1 to 3% of the weight of a rate preferably 0.05 to 5% of the weight in polymer or a resin weight reference on the basis of oxygen weight of an alkenyl ether group. [ usually, ] As an alkenyl ether group, a reactant viewpoint of a polymerization nature functional group to a propenyl ether group is preferred.

[0089]It explains below still in detail about said polymerization nature resin ( $C_1$ ) and its manufacturing method.

[0090]Polymerization nature resin ( $C_1$ ) of this invention is obtained by carrying out the grafting reaction of the alkenyl ether group content unsaturated monomer to polyolefin system resin ( $C_0$ ) manufactured as mentioned above, and introducing an alkenyl ether group into it.

[0091]The same thing as an alkenyl ether group content unsaturated monomer described as a

monomer made to express with a general formula (1) of the 1st invention as this alkenyl ether group content unsaturated monomer that carries out a grafting reaction is mentioned.

[0092]A method to which a grafting reaction makes polyolefin system resin ( $C_0$ ) and an alkenyl ether group content unsaturated monomer react in a solution using radical sources of release, such as peroxide (solution technique), Or it can carry out by a method (melting mixed method) to which carry out melt kneading of polyolefin system resin ( $C_0$ ), an alkenyl ether group content unsaturated monomer, and the radical source of release, and they are made to react. This resultant is polymerization nature resin ( $C_1$ ). The grafting reaction can perform a grafting reaction like a method of obtaining polymerization nature resin ( $A_1$ ) mentioned above.

[0093]It is independent about alkenyl ether group content polyolefin system resin ( $C_1$ ) obtained by above-mentioned various methods as polymerization nature resin of this invention, Or it can be combined and used and may be a mixture of alkenyl ether group content polyolefin system resin ( $C_1$ ) and polyolefin system resin ( $C_0$ ) which does not contain an alkenyl ether group. Polyolefin system resin ( $C_1$ ) which has these alkenyl ether groups may contain functional groups, such as a hydroxyl group, an ester group, an organic silicon group, and a carboxylic acid group, besides an alkenyl ether group.

[0094]Although additive agents, such as an antioxidant and a thermostabilizer, can be added to polymerization nature resin ( $C_1$ ) of this invention and an additive agent quoted by the 1st this invention can be used for it as those examples according to a request, it is not limited to this. A gestalt of polymerization nature resin ( $C_1$ ) of this invention is also acquired with the same gestalt as the 1st this invention.

[0095]In the 3rd invention, one sort in the above-mentioned polymerization nature resin ( $A_1$ ), polymerization nature resin ( $B_1$ ), and polymerization nature resin ( $C_1$ ) can be used alone, and also it can also be used as a mixture which combined two or more sorts of the above-mentioned polymerization nature resin. In quantity of a range which does not spoil heat resistance into one sort of resin of polymerization nature resin ( $A_1$ ), polymerization nature resin ( $B_1$ ), and polymerization nature resin ( $C_1$ ), or two or more sorts of mixtures. It does not interfere, even if it blends polymerization nature resin ( $A_0$ ), polymerization nature resin ( $B_0$ ), and polymerization nature resin ( $C_0$ ).

[0096]The 4th this invention is a curing method of polymerization nature resin of the 1st above-mentioned this invention, or polymerization nature resin of the 2nd this invention, and the 5th invention is hardening resin obtained by the curing method. After performing a solution of polymerization nature resin of the 1st above-mentioned this invention, polymerization nature resin of the 2nd this invention, or polymerization nature resin for dry prebaking etc. as occasion demands, a heating cure and/or an optical exposure are polymerized by carrying out, and heat resistance and solvent resistance are given. Although they are 100 \*\* - 350 \*\* preferably 30 \*\* - 400 \*\* as a temperature although conditions of a heating cure change with polymerization initiators to be used, and they will be 10 minutes - about 5 hours preferably from several seconds as time on the 1st, they are not limited to in particular this. A polymerization by optical exposure can be easily polymerized by irradiating with ultraviolet rays or an electron beam with a conventional method. It is not limited especially as a black light, for example, a high-pressure mercury lamp, a low-pressure mercury lamp, a metal halide lamp, etc. are mentioned. It is not limited especially as an electron beam irradiation device, for example, scanning irradiation equipment (made by Nisshin Electric Co., Ltd.), curtain type irradiation equipment (made by the Iwasaki Electric Co., Ltd.), etc. are mentioned.

[0097]In this invention, a cationic initiator and/or a radical polymerization initiator can be used as occasion demands. As a cationic initiator, a heat cationic initiator and/or an optical cationic initiator can be used. As a radical polymerization initiator, a heat radical polymerization initiator and/or an optical radical polymerization initiator can be used.

[0098]A publicly known heat cationic initiator can be used as a heat cationic initiator. For example, an onium salt system initiator can be used. As an onium salt system initiator, for example An

ARIRUJIARUKIRU sulfonium hexafluoro antimonate, Aryl dialkyl sulfonium HEKISAFURUORORIN acid chloride, a JIARIRUARUKIRU sulfonium hexafluoro antimonate, Sulfonium salt systems, such as aryl dialkyl sulfonium TETORAPAFURUOROFENIRUHO acid chloride, Iodonium salt systems, such as a diaryl iodonium hexafluoro antimonate, a diaryl iodonium hexa fluorophosphoric acid salt, and diaryl iodonium TETORAPA fluorophenyl borate salt, etc. are mentioned. These can be obtained easily in a commercial scene. For example, the "SAN-AID SI series" by 3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions Industrial company etc. is mentioned.

[0099]A publicly known optical cationic initiator can be used as an optical cationic initiator. For example, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium phosphate, p-(phenylthio) phenyldiphenyl sulfoniumhexafluoroantimonate, p-(phenylthio) phenyldiphenyl sulfonium hexafluorophosphate, 4-chlorophenyl diphenyl sulfonium hexafluorophosphate, 4-chlorophenyl diphenyl sulfoniumhexafluoroantimonate, Screw [4-(diphenylsulfonio) phenyl] sulfide screw hexafluorophosphate, Screw [4-(diphenylsulfonio) phenyl] sulfide screw hexafluoroantimonate, (2,4-cyclopentadiene 1-yl) Although [(1-methylethyl) benzene]-Fe-hexafluorophosphate, diaryl iodonium hexafluoroantimonate, etc. are mentioned, it is not limited to this. These can be obtained more easily than a commercial scene. For example, the Asahi electrification company make, SP-150, SP-170; Ciba-Geigy make, made in IRGACURE 261; Union Carbide, UVI-6974, UVI-6990; the Sartomer make and CD-1012 grade are mentioned. In this invention, it is preferred as the above-mentioned optical cationic initiator to use onium salt. As the above-mentioned onium salt, it is preferred to use at least one sort in a triarylsulfonium salt and diaryliodonium salt.

[0100]As a heat radical initiator and an optical radical initiator, a publicly known heat radical polymerization initiator or an optical radical initiator can be used. When using a heat radical initiator among these radical polymerization initiators, from a viewpoint of preservation stability, 10 hour half life period temperature is usually a thing more than 80 \*\*, and is not less than 120 \*\* things preferably. As such an initiator, specifically, for example 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide, T-butyl peroxyacetate, t-butyl peroxybenzoate, JIKUMIRU peroxide, t-butyl cumyl peroxide, the 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3, cumene hydro-peroxide, etc. are mentioned.

[0101]An optical radical initiator among radical polymerization initiators specifically, For example, benzoin alkyl ether, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, benzophenone, methylbenzoyl formate, isopropyl thioxan tons, two or more sorts of these mixtures, etc. are mentioned. A sensitizer can also be used with these optical radical initiators.

[0102]A cationic initiator and/or a radical polymerization initiator are used by adding in polymerization nature resin or its solution. Although mixing an initiator etc. is mentioned to a solution of polymerization nature resin which carries out melt kneading of polymerization nature resin and the initiator which mixes an initiator to a pellet or powder of polymerization nature resin as the addition method, it is not limited to this.

[0103]In this invention, a using rate with polymerization nature resin, the above-mentioned cationic initiator, and/or the above-mentioned radical polymerization initiator is usually 95:5 to 99.9:0.01 in a weight ratio. Polymerization start polymerization with a ratio of a polymerization initiator sufficient by less than 0.01 is not obtained, even if it uses it exceeding 5, further improved effect of a rate of polymerization cannot be found, and it is uneconomical. Preferably, it is 96:4-98:2.

[0104]In this invention, a sensitizer etc. can be added according to a request. As an example of a sensitizer, benzophenone, anthraquinone, 1,2-naphthoquinone, 1,4-naphthoquinone, benzanthrone, p,p'-tetramethyldiaminobenzophenone, Carbonyl compounds, such as chloranil, nitrobenzene, p-dinitrobenzene, Aromatic hydrocarbon, such as nitro compounds, such as 2-nitrofluorene, anthracene, and a chrysene, Although nitrogen compounds, such as sulfur compounds, such as diphenyldisulfide, a nitroaniline, a 2-chloro-4-nitroaniline, 5-nitro 2-toluidine, and tetracyanoethylene, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0105]The 6th this invention is an insulator, wherein it has at least one alkenyl ether group in intramolecular and a dielectric constant consists polymerization nature resin (D) which is 3.0 or less of cationic polymerization or hardening resin produced by making carry out a radical polymerization.

[0106]It has in intramolecular at least one alkenyl ether group used in order to obtain an insulator of the 6th this invention, and the following - (D-1) (D-4) is mentioned for a dielectric constant as 3.0 or less resin (D).

[0107](D-1) Polymerization nature resin characterized by number average molecular weights being 2000-1 million by copolymer of a monomer expressed with the above-mentioned general formula (1) which is polymerization nature resin of the 1st this invention, and a monomer more than a kind chosen from a monomer expressed with general formula (2) - (6).

(D-2) Cyclic olefin system resin which is polymerization nature resin of the 2nd this invention and which has at least one alkenyl ether group in intramolecular ( $A_1$ )

(D-3) Polyphenylene ether system resin which is polymerization nature resin of the 2nd this invention and which has at least one alkenyl ether group in intramolecular ( $B_1$ )

(D-4) polyolefin system resin ( $C_1$ ) which is polymerization nature resin of the 2nd this invention and which has at least one alkenyl ether group in intramolecular

[0108]Cationic polymerization or by carrying out a radical polymerization, an insulator of this invention is obtained for this polymerization nature resin (D). It is as the 4th above-mentioned this invention having described cationic polymerization or a method of carrying out a radical polymerization.

[0109]Polymerization nature resin (D) of this invention cationic polymerization or an insulator produced by making carry out a radical polymerization, For example, it is used as the Oba coating material or layer insulation materials, such as electronic devices, such as a semiconductor device, a light emitting diode, and various memories, a hybrid IC, MCM, a wiring circuit board or a display piece. For example, it may be used as interlayer insulation films, such as a multilayered circuit board of an electronic circuit, a multilayer may be [ but / much more ] sufficient as this interlayer insulation film again, and 100 micrometers or less of the thickness is usually 50 micrometers or less. As how to use the Oba coating material and layer insulation material, after applying to a substrate, for example, perforation etc. are processed as mentioned above if needed, and an optical exposure and/or a heating cure give heat resistance and solvent resistance. Multilayering is also possible by repeating this operation. As for an insulation film obtained by this, insulation resistance water absorption 0.1% or less usually  $10^{15} - 10^{17}$  ohm/cm, It is 0.0001 to about 0.01, and compared with an epoxy resin and polyimide resin which are the insulating materials used conventionally, a dielectric dissipation factor whose dielectric constants of 1 MHz are 2.2-3.0, and 1 MHz is low water absorption, and is excellent in electric insulation, such as a lower dielectric constant. On the other hand, even if it contacts a pattern which is equivalent to the conventional insulating material as for heat resistance, and was formed to 300 \*\* solder for 1 minute, Abnormalities, such as sagging of a pattern, collapse or a blister, are not accepted, and that of crack resistance to various solvents are good, and their adhesion with inorganic materials, such as silicon, or metal is also good. An insulator of this invention has substantially low absorptivity as compared with the conventional insulating material, and is useful for improvement in the reliability of a semiconductor device and electronic parts. Although polyimide resin is generally well used as an insulating material between thin film layers, and heat resistance of polyimide resin is high, generally a dielectric constant is 3.5 or more, and water absorption is 1% or more. On the other hand, an insulator layer between thin film layers formed with an insulator of this invention is 2.8 or less dielectric constant, and since water absorption is also 0.1% or less, it has a big merit for improvement in the speed of an electronic circuit, and densification.

[0110]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this.

[0111]Temperature control was carried out to 80 \*\* under nitrogen aeration, teaching and agitating 100 g of toluene in 4 mouth flask the agitating device of 1500 ml of examples, and with a temperature controller. After 25 g of styrene, 89 g of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, 48 g of isobornyl methacrylate, 47 g of perfluoro propylvinyl ether, and 0.1 g of azobisisobutyronitrile were dropped there over 240 minutes, it riped at 80 more \*\* for 60 minutes. It cooled to the room temperature after that, and the solution in a flask was taken out. 190 g of copolymer was obtained by distilling off toluene for the solution under decompression of 70 \*\* and 10mmHg by the reduced-pressure-drying inside of a plane. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking copolymer by  $^1\text{H-NMR}$  (in  $^1\text{H-NMR}$ , it is the chemical shift  $\delta$  1.6,  $\delta$  4.4, and  $\delta$  6.0). As a result of checking a molecular weight by GPC, it was the number average molecular weight 250,000. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0

weight section were dissolved in toluene 100 weight section. The solution is applied with a spin coat method on the silicon wafer in which aluminum wiring was formed on the  $\text{SiO}_2$  film of 4000-Å thickness. After drying for 10 minutes at 80 \*\*, when it irradiated with ultraviolet rays for 1 minute at 150 \*\* (the high-pressure mercury lamp of 80 W/cm<sup>2</sup> is used, and the distance of 10 cm and irradiation intensity are the conditions of 160 mW/cm<sup>2</sup>) and was made to polymerize at 150 more \*\* for 3 hours, the overcoat film of 3 micrometers of thickness was obtained.

It was made to polymerize using the solution of the resin composition of the <measurement of dielectric constant, dielectric dissipation factor, and insulation resistance> above, the sample was created according to JIS K6911, and the electrical property (a dielectric constant, a dielectric dissipation factor, insulation resistance) was measured. A result is shown in Table 1.

[0112] Temperature control was carried out to 80 \*\* under nitrogen aeration, teaching and agitating 100 g of toluene to the same device as example 2 Example 1. After 32 g of styrene, 114 g of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, 62 g of isobornyl methacrylate, and 0.1 g of azobisisobutyronitrile were dropped there over 240 minutes, it riped at 80 more \*\* for 60 minutes. It cooled to the room temperature after that, and the solution in a flask was taken out. 190 g of copolymer was obtained by distilling off toluene for the solution under decompression of 70 \*\* and 10mmHg by the reduced-pressure-drying inside of a plane. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking copolymer by <sup>1</sup>H-NMR. As a result of checking a molecular weight by GPC, it was the number average molecular weight 260,000. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0113] Temperature control was carried out to 80 \*\* under nitrogen aeration, teaching and agitating 100 g of toluene to the same device as example 3 Example 1. After 50 g of perfluoro propylvinyl ether, 89 g of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, 65 g of perfluoro ethyl methacrylate, and 0.1 g of azobisisobutyronitrile were dropped there over 240 minutes, it riped at 80 more \*\* for 60 minutes. It cooled to the room temperature after that, and the solution in a flask was taken out. 190 g of copolymer was obtained by distilling off toluene for the solution under decompression of 70 \*\* and 10mmHg by the reduced-pressure-drying inside of a plane. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking copolymer by <sup>1</sup>H-NMR. As a result of checking a molecular weight by GPC, it was the number average molecular weight 260,000. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0114] Temperature control was carried out to 80 \*\* under nitrogen aeration, teaching and agitating 100 g of toluene to the same device as example 4 Example 1. After 50 g of perfluoro propylvinyl ether, 89 g of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, 65 g of isobornyl methacrylate, and 0.1 g of azobisisobutyronitrile were dropped there over 240 minutes, it riped at 80 more \*\* for 60 minutes. It cooled to the room temperature after that, and the solution in a flask was taken out. 190 g of copolymer was obtained by distilling off toluene for the solution under decompression of 70 \*\* and 10mmHg by the reduced-pressure-drying inside of a plane. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking copolymer by <sup>1</sup>H-NMR. As a result of checking a molecular weight by GPC, it was the number average molecular weight 250,000. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0115] Ring opening polymerization of the example 56-methyl-1,4:5,8-dimethano- 1, 4, 4a, 5, 6, 7, and 8 and the 8a-octahydronaphthalene (MTD) is carried out by a publicly known method. The manufactured ring-opening-polymerization object is hydrogenated. Obtained about 100% of cyclic olefin system resin [hydrogenation rate:number average molecular weight about 28,000(polystyrene conversion)] 100 weight sections, pro PENOKISHI ethyl methacrylate 20 weight section, and 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane. (the "par hexa 25B" by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) After carrying out the dry blend of the 7.0 weight sections at a room temperature, it extruded with the biaxial extrusion machine on 260 \*\* of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed



of 230 rpm. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking this resultant by  $^1\text{H}$ -NMR. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section, and the solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat films are profitable \*\*\*\*. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0116] Viscosity number  $\eta_{sp}/c$  measured with 630 \*\* of examples and 0.5 g/dl of chloroform fluid Poly (2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) 100 weight section of 0.54, After carrying out the dry blend of pro PENOKISHI ethyl methacrylate 1.5 weight section and the 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane (the "par hexa 25B" by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 1.0 weight section at a room temperature, It extruded with the biaxial extrusion machine on 300 \*\* of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed of 230 rpm. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking this resultant by  $^1\text{H}$ -NMR. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section, and that solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0117] Example 7 -- polystyrene resin [number average molecular weight 28,000 [ about ]] 100 weight section obtained by the publicly known method, pro PENOKISHI ethyl methacrylate 20 weight section, and 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane (Nippon Oil & Fats.) After carrying out the dry blend of the Make "par Hexa 25B" 7.0 weight section at a room temperature, it extruded with the biaxial extrusion machine on 260 \*\* of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed of 230 rpm. Introduction of the propenyl ether group was checked by checking this resultant by  $^1\text{H}$ -NMR. This resultant 95.0 weight section and optical cationic initiator (made in Union Carbide "UVI-6990") 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section, and that solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0118] 190 g of styrene / pro PENOKISHI ethyl methacrylate / isobornyl methacrylate / perfluoro propylvinyl ether copolymer were obtained like example 8 Example 1. This copolymer 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide) 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. The solution was applied with the spin coat method on the silicon wafer in which aluminum wiring was formed on the  $\text{SiO}_2$  film of 4000-Å thickness, and after drying for 10 minutes at 80 \*\*, when it was made to polymerize for 300 minutes at 180 \*\*, the overcoat film of 3 micrometers of thickness was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0119] 190 g of styrene / pro PENOKISHI ethyl methacrylate / isobornyl methacrylate copolymer were obtained like example 9 Example 2. This copolymer 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide) 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. When it was made to polymerize like Example 7 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0120] 190 g of perfluoro propylvinyl ether / pro PENOKISHI ethyl methacrylate / perfluoro ethyl methacrylate copolymer were obtained like example 10 Example 2. This copolymer 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide) 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. When it was made to polymerize like Example 7 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0121] 190 g of perfluoro propylvinyl ether / pro PENOKISHI ethyl methacrylate / isobornyl methacrylate copolymer were obtained like example 11 Example 3. This copolymer 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide) 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section. When it was made to polymerize like Example 7 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0122] The resultant of cyclic olefin system resin and pro PENOKISHI ethyl methacrylate was acquired like example 12 Example 4. This resultant 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide) 5.0 weight section were dissolved in toluene 100

weight section, and the solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 7 using this solution, the Oba coat films are profitable \*\*\*\*. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0123]The reactant living thing of poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) and pro PENOKISHI ethyl methacrylate was obtained like example 13 Example 5. This resultant 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide) 5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section, and that solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 7 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0124]The resultant of polystyrene resin and pro PENOKISHI ethyl methacrylate was acquired like example 14 Example 6. This resultant 95.0 weight section and radical polymerization initiator (1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide).5.0 weight section were dissolved in toluene 100 weight section, and that solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 7 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0125]Temperature control was carried out to 80 \*\* under nitrogen aeration, teaching and agitating 100 g of toluene to the same device as comparative example 1 Example 1. Styrene glycidyl methacrylate copolymer was obtained by using there 120 g of styrene, 89 g of glycidyl methacrylate, and 0.1 g of azobisisobutyronitrile, and making them react to it like Example 1. This copolymer 96 weight section and 4,4'-screw azide benzal (4-methyl) cyclohexanone 4 weight section were dissolved in xylene 100 weight section, and the solution was obtained. When it was made to polymerize like Example 1 using this solution, the Oba coat film was obtained. It was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0126]In comparative example 2 Example 4, glycidyl group denaturation cyclic polyolefin resin was obtained by being with glycidyl methacrylate instead of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, and making it react like Example 4. This modified resin 96 weight section and 4,4'-screw azide benzal (4-methyl) cyclohexanone 4 weight section were dissolved in xylene 100 weight section, and the solution was obtained. It was made to polymerize like Example 1 using this solution, and the Oba coat film was obtained, and it was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0127]In comparative example 3 Example 5, glycidyl group modified-polyphenylene-ether resin was obtained by being with glycidyl methacrylate instead of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, and making it react like Example 5. This modified resin 96 weight section and 4,4'-screw azide benzal (4-methyl) cyclohexanone 4 weight section were dissolved in xylene 100 weight section, and the solution was obtained. It was made to polymerize like Example 1 using this solution, and the Oba coat film was obtained, and it was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0128]In comparative example 4 Example 6, glycidyl group denaturation polystyrene resin was obtained by being with glycidyl methacrylate instead of pro PENOKISHI ethyl methacrylate, and making it react like Example 6. This modified resin 96 weight section and 4,4'-screw azide benzal (4-methyl) cyclohexanone 4 weight section were dissolved in xylene 100 weight section, and the solution was obtained. It was made to polymerize like Example 1 using this solution, and the Oba coat film was obtained, and it was similarly estimated as Example 1. The result is shown in Table 1.

[0129]

[Table 1]



	誘電率	誘電正接	絶縁抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例 1	2.4	0.0006	$6 \times 10^{16}$
実施例 2	2.4	0.0005	$6 \times 10^{16}$
実施例 3	2.2	0.0004	$3 \times 10^{16}$
実施例 4	2.3	0.0005	$4 \times 10^{16}$
実施例 5	2.4	0.0007	$7 \times 10^{16}$
実施例 6	2.7	0.0009	$5 \times 10^{17}$
実施例 7	2.6	0.0008	$8 \times 10^{16}$
実施例 8	2.4	0.0006	$6 \times 10^{16}$
実施例 9	2.4	0.0005	$6 \times 10^{16}$
実施例 10	2.2	0.0004	$3 \times 10^{16}$
実施例 11	2.3	0.0005	$4 \times 10^{16}$
実施例 12	2.4	0.0007	$7 \times 10^{16}$
実施例 13	2.7	0.0009	$5 \times 10^{17}$
実施例 14	2.6	0.0008	$8 \times 10^{16}$
比較例 1	3.0	0.0009	$8 \times 10^{16}$
比較例 2	2.9	0.0008	$5 \times 10^{16}$
比較例 3	3.1	0.0010	$4 \times 10^{17}$
比較例 4	2.9	0.0009	$5 \times 10^{16}$

[0130] The insulators of an example are a dielectric constant, a dielectric dissipation factor, insulation resistance, and a heat-resistant point, and showed the performance which was excellent in each. Compared with the comparative example 1 which does not contain the monomer (1) expressed with the general formula (1) of this invention especially in respect of a dielectric constant, example's [each] excelling is clear from Table 1. The comparative example 1 uses glycidyl methacrylate instead of the monomer (1) of this invention, it is acquired by carrying out copolymerization of it to other monomers, and this performed composition and evaluation, in order to compare with Examples 1, 2, 3, 8, 9, and 10. The comparative examples 2-4 are acquired by denaturalizing by glycidyl methacrylate instead of the monomer (1) of this invention, and this performed composition and evaluation, in order to compare with Examples 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, and 14.

[0131]

[Effect of the Invention] The thin film cationic polymerization or the insulator produced by making carry out a radical polymerization excelled [thin film] polymerization nature resin and polymerization nature resin of this invention in heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, a lower dielectric constant, adhesion, chemical resistance, etc. can be formed. It is suitable for the polymerization nature resin composition and insulator which constitute the overcoat material or layer insulation material used for the circuit board used especially for various electric appliances, electronic parts, and a semiconductor device. The polymerization nature resin composition and insulator of this invention are not what is limited to use of the above technical fields. It is an excellent material which can be used in various fields and can be used especially for formation of a thin film taking advantage of the characteristics, such as the above outstanding heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, a lower dielectric constant, and chemical resistance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140134

(43) 公開日 平成11年(1999) 5 月25日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>		識別記号	F I
C 0 8 F 216/14			C 0 8 F 216/14
32/00			32/00
212/08			212/08
220/22			220/22
220/28			220/28
審査請求 有 請求項の数14 F D (全 19 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-196640		(71) 出願人 000002288
(22) 出願日	平成10年(1998) 6 月26日		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平9-190673		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(32) 優先日	平 9 (1997) 6 月30日		(72) 発明者 佐竹 宗一
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
(31) 優先権主張番号	特願平9-257871		化成工業株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 9 月 4 日		(72) 発明者 井上 雅仁
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
			化成工業株式会社内
			(72) 発明者 斉藤 太香雄
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
			化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 重合性樹脂およびそれを用いた絶縁体

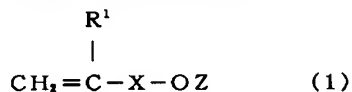
(57) 【要約】

【課題】 電気絶縁性、低誘電率、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、密着性、耐薬品性に優れた薄膜を形成する絶縁体を提供する。

【解決手段】 アルケニルエーテル基を分子内に少なくとも1個有し、誘電率が3以下の環状オレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂からなる絶縁体。

【特許請求の範囲】

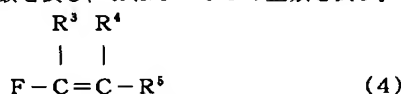
【請求項1】 下記一般式(1)で表されるモノマー(1)と、一般式(2)～(6)で表されるモノマー(2)～(6)からなる群より選ばれた一種以上のモノマーとの共重合体で、モノマー(1)/[モノマー(2)～モノマー(6)の合計]が重量比で5/95～95/5であり、該数平均分子量が2000～100万であることを特徴とする重合性樹脂。



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である。Xは-



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である。mは0～6の整数を表し、nは1～10の整数を表す。〕

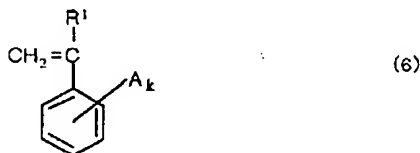


〔式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはフッ素原子である。R<sup>4</sup>は、水素原子、塩素原子またはフッ素原子である。R<sup>5</sup>は水素原子、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基である。〕



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である。Eは、-COO-R<sup>6</sup>または-O-R<sup>6</sup>であり、R<sup>6</sup>は、水酸基もしくはハロゲン原子で一部置換されていてもよい炭素数3～15の環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を表す。〕

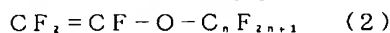
〔化1〕



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基；Aはアルキル基、水酸基またはハロゲン原子；kは0～5の数である。〕

【請求項2】 環状オレフィン系樹脂(A0)、前記環状オレフィン系樹脂(A0)中のメチル基、メチレン基およびメチン基のうちの少なくとも1個の水素原子が下記一般式(7)で表される有機基で置換され、その数平均分子量が2000～100万の樹脂(A1)、ポリフェニレン系樹脂(B0)、ポリフェニレン系樹脂(B0)中のメチル基、メチレン基およびメチン基のうちの少なくとも1個の水素原子が下記一般式(7)で表

\*COO-R<sup>1</sup>または-O-R<sup>1</sup>であり、R<sup>1</sup>は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基である。ZOは炭素数2～5のアルケニルエーテル基である。〕

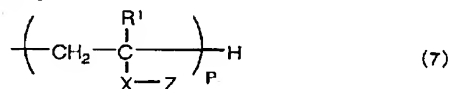


〔式中、nは1～10の整数を表す。〕

される有機基で置換され、その数平均分子量が2000～100万の樹脂(B1)、

ポリオレフィン系樹脂(C0)、ならびに、前記ポリオレフィン系樹脂(C0)中のメチル基、メチレン基およびメチン基のうちの少なくとも1個の水素原子が下記一般式(7)で表される有機基で置換され、その数平均分子量が2000～100万の樹脂(C1)からなる群より選ばれた1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物〔但し、環状オレフィン系樹脂(A0)、ポリフェニレン系樹脂(B0)およびポリオレフィン系樹脂(C0)からなる群より選ばれた1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物を除く〕からなることを特徴とする重合性樹脂。

〔化2〕

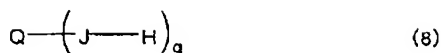


〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である。Xは-COO-R<sup>1</sup>または-O-R<sup>1</sup>であり、R<sup>1</sup>は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基である。ZOは炭素数2～5のアルケニルエーテル基である。pは1以上の整数である。〕

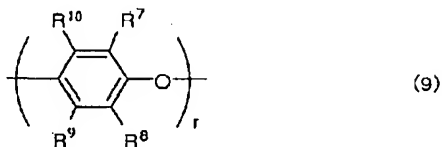
【請求項3】 該環状オレフィン系樹脂(A0)が、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、ジシクロペンタジエンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンからなる群から選ばれた1種以上の環状オレフィン系モノマーまたは該モノマーおよび共重合性モノマーから誘導されてなる環状オレフィン系樹脂である請求項2記載の重合性樹脂。

【請求項4】 該ポリフェニレンエーテル系樹脂(B0)が下記一般式(8)で表される樹脂である請求項2記載の重合性樹脂。

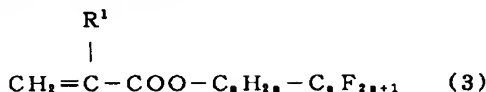
〔化3〕



〔式中、 $q$  は1～6の整数であり、 $J$  は下記一般式(9)で表される単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖である。 $Q$ は、 $q$ が1のときは水素原子を表し、また $q$ が2～6のとき $Q$ はヒドロキシ基のオルト位及びパラ位に重合不活性な置換基を有するヒドロキシフェニル基を1分子中に $q$ 個有する化合物のフェノール性水酸基から水素を除いた残基を表す。〕  
〔化4〕



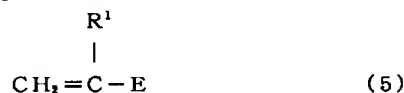
(ここで、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は各々独立に水素原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基またはハロゲン原子を表す。 $r$ は1以上の整数を表す。)  
〔請求項5〕 該オレフィン系樹脂( $C_0$ )がスチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエンおよびアクリロニトリルからなる群から選ばれる1種以上のモノマーから誘導されてなるポリオレフィン系樹脂である請求項2 \*



〔式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基である。 $m$ は0～6の整数を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。〕



〔式中、 $R^3$ は、水素原子またはフッ素原子である。 $R^4$ は、水素原子、塩素原子またはフッ素原子である。 $R^5$ は水素原子、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基である。〕

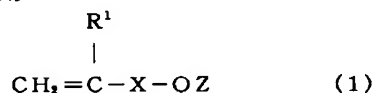


〔式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基である。 $E$ は、 $-COO-R^6$ または $-O-R^6$ であり、 $R^6$ は、水酸基もしくはハロゲン原子で一部置換されていてもよい炭素数3～15の環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を表す。〕  
〔化5〕

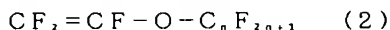
\* 記載の重合性樹脂。

〔請求項6〕 アルケニルエーテル基がプロベニルエーテル基、ビニルエーテル基およびアリルエーテル基からなる群から選ばれる1種以上の基である請求項1～5いずれか記載の重合性樹脂。

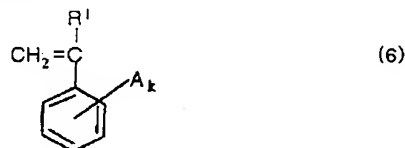
〔請求項7〕 下記一般式(1)で表されるモノマー(1)と、一般式(2)～(6)で表されるモノマー(2)～(6)から選ばれる一種以上のモノマーとの重合物で、数平均分子量が2000～100万である重合性樹脂(1)の製造法において、モノマー(1)／〔モノマー(2)～モノマー(6)の合計〕が重量比で5／95～95／5にすることを特徴とする重合性樹脂の製造方法。



〔式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基である。 $X$ は $-COO-R^2$ または $-O-R^2$ であり、 $R^2$ は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基である。 $Z$ は炭素数2～5のアルケニルエーテル基である。〕



〔式中、 $n$ は1～10の整数を表す。〕



〔式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基； $A$ はアルキル基、水酸基またはハロゲン原子； $k$ は0～5の数である。〕

〔請求項8〕 請求項1～6いずれか記載の重合性樹脂をカチオン重合もしくはラジカル重合させることを特徴とする重合性樹脂の硬化方法。

〔請求項9〕 請求項1～6いずれか記載の重合性樹脂をカチオン重合もしくはラジカル重合させてなることを特徴とする硬化樹脂。

〔請求項10〕 請求項1～6いずれか記載の重合性樹脂をカチオン重合もしくはラジカル重合させて得られる硬化樹脂からなることを特徴とする絶縁体。

〔請求項11〕 アルケニルエーテル基を分子内に少なくとも1個有し誘電率が3.0以下である重合性樹脂(D)をカチオン重合もしくはラジカル重合させて得られる硬化樹脂からなることを特徴とする絶縁体。

50 〔請求項12〕 アルケニルエーテル基がプロベニルエ

ーテル基、ビニルエーテル基およびアリルエーテル基からなる群から選ばれる 1 種以上の基である請求項 11 記載の絶縁体。

【請求項 13】 請求項 10～12 いずれか記載の絶縁体を組み込んでなる電気機器部品。

【請求項 14】 請求項 10～12 いずれか記載の絶縁体を組み込んでなる電気機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、低誘電率、密着性、耐薬品性等に優れた薄膜を形成することのできる重合性樹脂組成物および絶縁体に関し、特に低誘電率に優れたものである。さらに各種電気機器、電子部品、半導体素子に使用される回路基板に用いるオーバーコート材料あるいは層間絶縁材料を構成する重合性樹脂組成物および絶縁体に関する。ただし、本発明の重合性樹脂組成物および絶縁体は前記のような技術分野の使用に限定されるものではなく、前記のような優れた耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、低誘電率、耐薬品性等の特性を生かし、種々の分野で用いることができ、特に薄膜の形成に使用される。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス産業分野における半導体、IC、ハイブリッドIC、配線回路基板、表示素子、表示部品等に使用されるオーバーコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料としては、バッシベーション膜、ソルダーレジスト、メッキ用レジスト、層間絶縁材料、防湿保護膜等種々のものが知られている。これらの絶縁材料も、近年の電子部品の小型化、高密度化や高速化に伴い、より高性能化、高信頼性が望まれてきている。

【0003】従来、これらの絶縁材料を構成する樹脂組成物としてはエポキシ樹脂系組成物、ポリイミド系樹脂、あるいはポリブタジエン系組成物等が知られている。しかしながら、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂は耐湿性に問題があり、また、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという課題を持っている。ポリブタジエン系樹脂は、耐湿性・誘電特性は良好なものの耐熱性の面で問題がある。

【0004】前記のようなオーバーコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料に必要な特性を満足させるため新規な材料が望まれ、良好な電気特性を有するポリオレフィン系樹脂やポリフェニレンエーテル系樹脂の利用が考えられる。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂やポリフェニレンエーテル系樹脂は熱可塑性樹脂であるため耐熱性が必ずしも十分でないこと、多層化する際に下層が溶剤で侵されてしまうことなどの問題があった。

【0005】このような問題点を解決するための従来技術としては、例えばノルボルネン型モノマーとエチレン

の共重合体を、硫黄架橋、有機化酸化物架橋、電子線架橋、または放射線架橋させることによって、耐熱性、耐溶剤性などを改良する方法が提案されている（特開昭 62-34924 号公報）。しかしながら、これらの方法は、硫黄の残留、配合液の保存安定性、多大な設備投資の必要などの点からオーバーコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料への応用には問題があることが判明した。

【0006】また、ノルボルネン系樹脂で代表される環状オレフィン系樹脂にエポキシ基を導入した樹脂に架橋剤を分散させた樹脂組成物を硬化させることにより耐熱性、耐溶剤性などを改良する方法（特開平 08-259784 号公報）が提案されているが、これらの方法は硬化官能基としてエポキシ基と架橋剤という分極率の高い官能基を使用していることから、誘電特性の点で問題がある。

【0007】また、プロパギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、二重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテル並びに不飽和カルボン酸またはその酸無水物変性ポリフェニレンエーテルが提案されている（特開平 01-69628 号、特開平 01-69629 号、特開平 01-113425 号、特開平 01-113426 号、特開平 01-239017 号公報等）が、これらは硬化官能基としてアリル基、オレフィン性不飽和結合または不飽和カルボン酸を使用していることから硬化反応性、特に酸素中（空气中）での硬化反応性に劣り、硬化を十分に行うためには窒素等の不活性ガス雰囲気下で行う必要があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、低誘電率、密着性、耐薬品性、加工性等に優れた薄膜を形成することのできる重合性樹脂組成物およびオーバーコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料を提供することにより、前記のような絶縁材料の問題点を解決することを目的とする。

【0009】

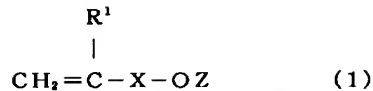
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、低誘電率、密着性、耐薬品性、加工性等にすぐれた重合性樹脂およびそれを用いた絶縁体を見だし、本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明の第 1 は、下記一般式

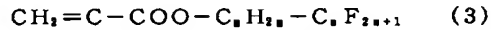
(1) で表されるモノマー (1) と、一般式 (2) ～ (6) で表されるモノマー (2) ～ (6) から選ばれる一種以上のモノマーとの共重合物で、モノマー (1) / [モノマー (2) ～モノマー (6) の合計] が重量比で 5/95 ～ 95/5 であり、該数平均分子量が 2000 ～ 100 万であることを特徴とする重合性樹脂である。

【0011】

7



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基である。 $\text{X}$ は $-\text{COO}-\text{R}^2$ または $-\text{O}-\text{R}^2$ であり、 $\text{R}^2$ は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～\*

 $\text{R}^1$ 

〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基である。 $m$ は0 10※5の数である。〕  
～6の整数を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。〕

【0014】



〔式中、 $\text{R}^3$ は、水素原子またはフッ素原子である。 $\text{R}^4$ は、水素原子、塩素原子またはフッ素原子である。 $\text{R}^5$ は水素原子、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基である。〕

【0015】



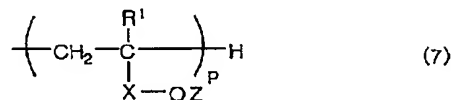
〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基である。 $\text{E}$ は、 $-\text{COO}-\text{R}^6$ または $-\text{O}-\text{R}^6$ であり、 $\text{R}^6$ は、水酸基もしくはハロゲン原子で一部置換されていてもよい炭素数3～15の環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を表す。〕

【0016】

【化6】



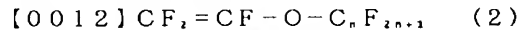
【0017】〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基； $\text{A}$ はアルキル基、水酸基またはハロゲン原子； $k$ は0～※



【0020】〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基である。 $\text{X}$ は $-\text{COO}-\text{R}^2$ または $-\text{O}-\text{R}^2$ であり、 $\text{R}^2$ は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基である。 $\text{Z}$ は炭素数2～5のアルケニルエーテル基である。 $p$ は1以上の整数である。〕

8

\*6のアルキレン基である。 $\text{Z}$ は炭素数2～5のアルケニルエーテル基である。〕



〔式中、 $n$ は1～10の整数を表す。〕

【0013】

【0018】本発明の第2は、環状オレフィン系樹脂（ $\text{A}_0$ ）、ポリフェニレンエーテル系樹脂（ $\text{B}_0$ ）、オレフィン系樹脂（ $\text{C}_0$ ）；ならびにこれらの環状オレフィン系樹脂（ $\text{A}_0$ ）、ポリフェニレンエーテル系樹脂（ $\text{B}_0$ ）およびオレフィン系樹脂（ $\text{C}_0$ ）中のメチル基、メチレン基もしくはメチン基の少なくとも1個の水素がアルケニルエーテル基を含む下記一般式（7）で表される有機基で置換され、その数平均分子量が2000～100万の樹脂からなる群より選ばれる1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物〔但し、環状オレフィン系樹脂（ $\text{A}_0$ ）、ポリフェニレン系樹脂（ $\text{B}_0$ ）およびポリオレフィン系樹脂（ $\text{C}_0$ ）からなる群より選ばれる1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物を除く〕からなることを特徴とする重合性樹脂である。

【0019】

【化7】

30

50

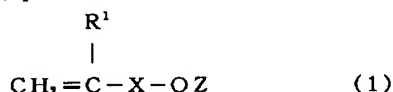
【0021】本発明の第3は、上述の重合性樹脂の製造方法であり、第4は同じく上述の重合性樹脂の硬化方法である。第5は、第4の硬化方法により得られる硬化樹脂である。さらに本発明の第6は、アルケニルエーテル基を分子内に少なくとも1個有し誘電率が3.0以下である重合性樹脂（ $\text{D}$ ）をカチオン重合もしくはラジカル

重合させて得られる硬化樹脂からなることを特徴とする絶縁体であり、第7はこの絶縁体を組み込んでなる電気機器部品および電気機器である。

【0022】

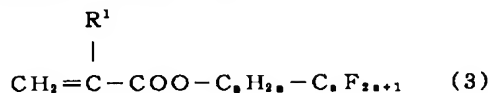
【発明の実施の形態】本発明の第1における重合性樹脂は、下記一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基を含有するモノマーを必須成分とし、これと一般式(2)～(6)で表されるモノマーから選ばれる一種以上のモノマーとの共重合物を通常のラジカル重合の方法で共重合することにより容易に得られる。

【0023】



一般式(1)中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表すが、誘電率の観点からメチル基が好ましい。 $X$ は $-COO-R^2-$ または $-O-R^2-$ である。 $R^2$ は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基であるが、誘電率の観点から置換されていない炭素数1～6のアルキレン基が好ましい。 $Z$ は炭素数2～5のアルケニルエーテル基を表す。アルケニルエーテル基としては、プロペニルエーテル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基等が挙げられるが、重合性官能基の反応性の観点からプロペニルエーテル基が好ましい。一般式(1)において、 $X$ と結合している炭素と $Z$ の間に $X$ があるものは、 $X$ のないものに比べて、重合性樹脂を重合させた時の樹脂物性(脆弱性、耐衝撃性等)が向上する。

【0024】一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基を含有するモノマーとしては具体的には、例えば、\*



一般式(3)中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表すが、誘電率の観点からメチル基が好ましい。 $m$ は通常0～6の整数を、 $n$ は1～10の整数を表す。この式で表されるモノマーとしては具体的には、例えばパーフルオロエチルアクリレート、パーフルオロエチルメタクリレート等がある。誘電率の観点から、パーフルオロエチルメタクリレートが好ましい。

【0027】



一般式(4)中、 $R^3$ は、水素原子またはフッ素原子である。 $R^4$ は、水素原子、塩素原子、フッ素原子のいずれかである。 $R^5$ は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基のうちのいずれかである。この式で表されるモノマーとしては具体的には、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、テトラ

\*アクリル酸プロペノキシエチルエステル、メタクリル酸プロペノキシエチルエステル、プロペノキシエチルビニルエーテル、アクリル酸プロペノキシプロピルエステル、メタクリル酸プロペノキシプロピルエステル、プロペノキシプロピルビニルエーテル、アクリル酸3-プロペノキシ-2-ヒドロキシプロピルエステル、メタクリル酸3-プロペノキシ-2-ヒドロキシプロピルエステル、アクリル酸3-プロペノキシ-2-クロロプロピルエステル、メタクリル酸3-プロペノキシ-2-クロロプロピルエステル、メタクリル酸プロペノキシブチルエステル、メタクリル酸プロペノキシヘキシルエステル等のプロペニルエーテル含有モノマー；メタクリル酸ビニルオキシエチルエステル等のビニルエーテル含有モノマー；メタクリル酸アリルオキシエチルエステル等のビニルエーテル含有モノマー等が挙げられる。重合性官能基の反応性の観点から、プロペニルエーテル基含有モノマーが好ましい。誘電率の観点から、アクリル酸プロペノキシエチルエステル、メタクリル酸プロペノキシエチルエステル、プロペノキシエチルビニルエーテル、アクリル酸プロペノキシプロピルエステル、メタクリル酸プロペノキシプロピルエステル、プロペノキシプロピルビニルエーテル、メタクリル酸プロペノキシブチルエステル、メタクリル酸プロペノキシヘキシルエステルが好ましい。

【0025】 $CF_2=CF-O-C_nF_{2n+1}$  (2)

一般式(2)中、 $n$ は通常1～10の整数である。この式で表されるモノマーとしては具体的には、例えば、パーフルオロプロピルビニルエーテル等がある。

【0026】

フルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等がある。誘電率の観点から、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンが好ましい。

【0028】

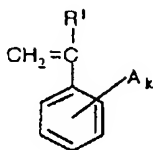


一般式(5)中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基である。 $E$ は、 $-COO-R^6$ または $-O-R^6$ であり、 $R^6$ は、水酸基もしくはハロゲン原子で一部置換されていてもよい炭素数3～15の環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を表す。この式で表されるモノマーは、環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を有する(メタ)アクリレートモノマー、および環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を有するアルケニルエーテルモノマーが挙げられる。炭素数3～15の環状アルキル基またはアルケニル基としては、例えばイソボルニル基、アダマ

ンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基が好ましい。

【0029】

【化8】



(6)

【0030】一般式(6)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、Aはアルキル基、水酸基またはハロゲン原子であり、kは0～5の数である。kが2～5の場合、Aは同一種でもよいし、異なる種の組合せでもよい。一般式(6)で表されるスチレン類としては、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン；ハロゲン原子、水酸基、メチル基などのアルキル基で置換されたスチレン類が挙げられる。具体的には、例えばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、p-ブロモスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、p-フルオロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,6-ジフルオロスチレン、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン等がある。誘電率、耐熱性の観点から、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、p-フルオロスチレン、2,6-ジフルオロスチレン、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレンが好ましい。

【0031】一般式(1)で表されるアルケニルエーテルを含有するモノマーと、一般式(2)～(6)で表されるモノマーからなる群より選ばれた一種以上のモノマーとを通常のラジカル重合の方法で共重合させることにより、本発明の第1における重合性樹脂が容易に得られる。この樹脂は、モノマー(1)を必須成分とし、モノマー(2)～(6)のうちの一種との組み合わせの二元共重合体でも良く、さらにモノマー(2)～(6)のうちの二種以上のモノマーにモノマー(1)を組み合わせた多元共重合体でもかまわない。

【0032】得られる重合性樹脂の誘電率、耐熱性、加工性を考慮すると、多元共重合体が好ましく、特に好ましいものは、構成するモノマーが(1)・(2)・

(3)の組み合わせ、(1)・(2)・(4)の組み合わせ、(1)・(3)・(4)の組み合わせ、(1)・(2)・(5)の組み合わせ、(1)・(2)・(6)の組み合わせ、(1)・(5)・(6)の組み合わせ、(1)・(2)・(5)・(6)の組み合わせである。

共重合体のモノマー組成比としては、モノマー(1)／

〔モノマー(2)～モノマー(6)の合計〕が、重量比

で通常は5／95～95／5、好ましくは20／80～70／30である。モノマー(1)／〔モノマー(2)～モノマー(6)の合計〕が5／95未満であると、硬化後の樹脂の耐熱性が劣り、95／5を超えると、硬化後の樹脂の樹脂強度が劣る。三元以上の場合、モノマー(2)～(6)の組成比は低誘電率の樹脂が得られる点から、〔モノマー(2)～(4)の合計〕／〔モノマー(5)、(6)の合計〕が、重量比で通常10／90～90／10であるが、好ましくは30／70～70／30である。これらモノマー(1)～(6)の結合状態は、ブロック状またはランダム状のいずれでもよい。上記重合性樹脂の数平均分子量(シクロヘキサンを溶媒とするGPC分析値)は、通常2000～100万、好ましくは3万～60万のものである。数平均分子量が2000未満であると、硬化前および硬化後の樹脂の樹脂強度および耐熱性が劣り、100万を超えると硬化前樹脂の加工性が劣る。

【0033】本発明の重合性樹脂には、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本発明の目的を損なわない範囲の量の添加剤(充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、難燃剤、難燃助剤；他の熱可塑性樹脂あるいは熱重合性樹脂など)を配合して用いることができる。これらの添加剤としては、例えば、シリカ等の充填剤；フェノール系やリン系等の酸化防止剤；フェノール系等の熱安定剤；ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤；アミン系等の帯電防止剤；ポリオレフィン系ワックスやフタル酸エステル等の可塑剤；ハロゲン系、リン酸エステル系等の有機系や水酸化アルミニウム、酸化アンチモン等の無機系の難燃剤や難燃助剤；ゴム等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂等の熱重合性樹脂が挙げられる。

【0034】本発明の重合性樹脂は、溶媒に溶解して使用してもよい。溶媒としては、樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、シクロヘキサン、テトラリン、メチルシクロヘキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを用いることができる。

【0035】また、本発明の重合性樹脂は、フィルム、ビーズ、ペレット等種々の形態で使用してもよい。フィルムは例えば、該樹脂を溶媒希釈後、媒体上に塗布し、溶剤を乾燥により除去することによって得られる。ビーズは例えば、該樹脂を合成する際、公知の懸濁重合、乳化重合の手法を適用することによって得られる。ペレットは例えば、該樹脂を加熱溶融し、型内で冷却させることによって得られる。

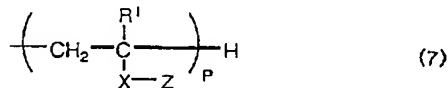
【0036】本発明の第2は、環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)、ポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)、オレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)；ならびにこれらの環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)、ポリフェニレンエーテル系樹脂



(B<sub>0</sub>) およびオレフィン系樹脂 (C<sub>0</sub>) 中のメチル基、メチレン基もしくはメチン基の少なくとも1個の水素がアルケニルエーテル基を含む下記一般式 (7) で表される有機基で置換され、その数平均分子量が2000~100万の樹脂からなる群より選ばれる1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物であるが、但し、環状オレフィン系樹脂 (A<sub>0</sub>)、ポリフェニレン系樹脂 (B<sub>0</sub>) およびポリオレフィン系樹脂 (C<sub>0</sub>) からなる群より選ばれる1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物を除いた1種の樹脂または2種以上の樹脂混合物からなることを特徴とする重合性樹脂である。

【0037】

【化9】



【0038】第2の発明で使用する環状オレフィン系樹脂 (A<sub>0</sub>) としては、例えばノルボルネン型モノマーの重合体、ノルボルネン型モノマーとα-オレフィン類などの共重合可能な他のモノマーとのランダム付加型共重合体、およびこれらの (共) 重合体の水素添加物などを挙げることができる。これら環状オレフィン系樹脂は、公知の重合法により製造することが可能であり、その重合はノルボルネン型モノマーの環内二重結合を利用した付加重合法と開環重合法とがある。以下、本発明で使用する環状オレフィン系樹脂の種類についてさらに詳細に例示する。

(A<sub>0</sub>-1) ノルボルネン型モノマーの開環 (共) 重合体を水素添加した樹脂

(A<sub>0</sub>-2) ノルボルネン型モノマーとエチレンやα-オレフィン類との付加共重合体、または該共重合体を水素添加した樹脂

(A<sub>0</sub>-3) ノルボルネン型モノマーを付加 (共) 重合させて得られるノルボルネン型モノマーの付加 (共) 重合体、または該付加 (共) 重合体を水素添加した樹脂

【0039】以下の各種方法により上記の (A<sub>0</sub>-1) ~ (A<sub>0</sub>-3) の熱可塑性環状オレフィン系樹脂を製造する。

(A<sub>0</sub>-1) 公知の開環重合法により、チタンやタングステン化合物を触媒として、少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを開環 (共) 重合して開環 (共) 重合体を製造し、次いで通常の水素添加方法により前記開環 (共) 重合体中の炭素-炭素二重結合を水素添加して熱可塑性環状オレフィン系樹脂を製造する。

(A<sub>0</sub>-2) 少なくとも一種のノルボルネン型モノマーとエチレンやα-オレフィン類等の不飽和モノマーとを、遷移金属化合物 (例えばチタン化合物) / アルミニウム化合物系触媒等を用いて公知の方法により付加共重

合して共重合体を得、必要があれば該共重合体を水素添加して熱可塑性環状オレフィン系樹脂を製造する。

(A<sub>0</sub>-3) 少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを遷移金属化合物 (例えばチタン化合物) / アルミニウム化合物系触媒あるいはパラジウム系の触媒等を用いて、公知の方法にて付加 (共) 重合して付加 (共) 重合体を製造し、必要に応じて得られた付加 (共) 重合体を水素添加して熱可塑性環状オレフィン系樹脂を製造する。

【0040】前記 (A<sub>0</sub>-1) ~ (A<sub>0</sub>-3) の (共) 重合体は、使用するノルボルネン系モノマーの種類によっては、分子内に炭素-炭素二重結合が存在するが、その場合には、(共) 重合後に水素添加して飽和させることができる。これらの樹脂における水素添加率は、耐熱性は耐光劣化性の観点から、通常、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。

【0041】環状オレフィン系樹脂 (A<sub>0</sub>) を製造するために使用する環状オレフィン系モノマーとしては、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報に開示されているノルボルネン型モノマーを挙げることができる。ノルボルネン型モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノシクロペンタジエノナフタレン、シクロペンタジエンの3~4量体、シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；これらノルボルネン型化合物のアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体；置換または非置換ノルボルネン型化合物のハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換誘導体等を挙げることができる。これらのノルボルネン型モノマーの具体例としては、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン；ジシクロペンタジエン、2、3-ジヒドロジシクロペンタジエン；6-メチル-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，5，6，7，8，8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，5，6，7，8，8a-オクタヒドロナフタレン、2，3-シクロペンタジエノナフタレン、6-エチリデン-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，5，6，7，8，8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，5，6，7，8，8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，

5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ビリジル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン; 1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノアントラセン; 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレンなどを挙げることができる。これらのノルボルネン型モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(MTD)などのジメタノオクタヒドロナフタレン類、ジシクロペンタジエン(DCP)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、およびこれらの2種以上の組み合わせが好ましい。

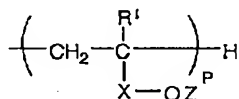
【0042】前記ノルボルネン型モノマーと共重合可能な不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-イコセン等のα-オレフィン類; シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンなどの脂環式オレフィン; スチレン、α-メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物; 3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン等の非ノルボルネン型脂環式オレフィン; 1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデ

\*ン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンのような非共役ジエン; 2-プロペニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエンのようなトリエン類などを例示することができる。なお、ノルボルネン型モノマー/非共役ジエンの付加重合体あるいはノルボルネン型モノマー/非共役ジエン/その他の不飽和モノマーの付加重合体を製造する場合、前記のごとき非共役ジエンに代えてノルボルネン型の非共役ジエンを用いることもできる。このようなノルボルネン型の非共役ジエンとしては、例えば5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。したがって、前記のごとき付加重合体としては、例えばMTD/ENB/エチレン共重合体なども包含される。ノルボルネン型モノマーとこれらの不飽和モノマーとを共重合する場合、これらの不飽和モノマーの使用量は、不飽和モノマーの種類や生成する共重合物の物性などに応じて適宜定めることができる。例えば不飽和モノマーとしてエチレンを使用する場合には、エチレンの使用量は、通常80モル%以下、好ましくは70モル%以下、より好ましくは60モル%以下である。エチレン以外の不飽和モノマーを分子量調節や樹脂の改質のために共重合させる場合には、これらの不飽和モノマーは、通常30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合で使用する。

【0043】本発明の環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)中のメチル基、メチレン基もしくはメチン基の少なくとも1個の水素原子が、アルケニルエーテル基を含む下記一般式(7)で表される有機基で置換されてなることを特徴とする重合性樹脂(A<sub>1</sub>)は、前記の環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)に、変性反応によりアルケニルエーテル基を導入することにより得ることができる。この変性反応の具体例としては、例えば環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)にアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーをグラフト反応させる等によって行うことができる。

【0044】

【化10】



(7)

【0045】式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基である。Xは-COO-R<sup>2</sup>-または-O-R<sup>2</sup>-であり、R<sup>2</sup>は水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~6のアルキレン基である。Zはアルケニルエーテル基である。pは通常1以上の整数であり、特に

限定されない。pが大きくなると、重合性官能基が樹脂中の特定部分に多く存在することになる。

【0046】重合性樹脂(A<sub>1</sub>)中に含まれるアルケニルエーテル基としては、第1の発明のZO基として述べたアルケニルエーテル基と同様のものが挙げられる。

【0047】本発明の重合性樹脂(A<sub>1</sub>)は、アルケニルエーテル基を側鎖または末端部に有する樹脂で、その数平均分子量〔シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析値〕は、通常2000~100万、好ましくは8000~10万のものである。アルケニルエーテル基の含有量〔重合性樹脂(A<sub>1</sub>)中に含有されるアルケニルエーテル基中の酸素原子の重量/重合性樹脂(A<sub>1</sub>)の重量×100;重量%〕は、0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合である。アルケニルエーテル基としては、重合性官能基の反応性の観点からプロベニルエーテル基が好ましい。

【0048】以下に前記重合性樹脂(A<sub>1</sub>)ならびにその製造方法についてさらに詳細に説明する。

【0049】本発明の重合性樹脂(A<sub>1</sub>)は、前記のようにして製造した熱可塑性環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)に、アルケニルエーテル基含有不飽和モノマーをグラフト反応させてアルケニルエーテル基を導入することにより得られる。

【0050】このグラフト反応させるアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとしては、第1の発明の一般式(1)で表されるモノマーとして述べたアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーと同様のものが挙げられる。

【0051】グラフト反応は、溶液中で環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとを反応させる方法(溶液法)、あるいは環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとラジカル発生源とを熔融混合または熔融混練して反応させる方法(熔融混合法)により行うことができる。該反応生成物が、重合性樹脂(A<sub>1</sub>)である。グラフト反応は、環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとを100℃~390℃の温度範囲で加熱することによって行われる。この際、パーオキシド等のラジカル発生源を共存させても良い。反応方法としては溶液法と熔融混合法の両方が使用できるが、押し出し機等を用いる熔融混合法の方が簡便に行うことができる。アルケニルエーテル基の含有量は、0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合である。

【0052】本発明の重合性樹脂としては、上記の種々の方法により得られるアルケニルエーテル基含有環状オレフィン樹脂(A<sub>1</sub>)を単独で、あるいは組み合わせて使用することができ、また、アルケニルエーテル基含有環状オレフィン系樹脂(A<sub>1</sub>)とアルケニルエーテル基を含まない環状オレフィン系樹脂(A<sub>0</sub>)との混合物で

あっても良い。またこれらのアルケニルエーテル基を有する環状オレフィン系樹脂(A<sub>1</sub>)は、アルケニルエーテル基以外にも水酸基、エステル基、有機ケイ素基、カルボン酸基等の官能基を含有していても良い。

【0053】本発明の重合性樹脂(A<sub>1</sub>)には、所望に応じて、酸化防止剤、熱安定剤などの添加剤を添加することができ、それらの例としては、第1の本発明で挙げた添加剤が使用できるが、これに限定されるものではない。

【0054】また本発明の重合性樹脂(A<sub>1</sub>)の形態も、第1の本発明と同様の形態で得られる。

【0055】第2の本発明で使用するポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)は、次の一般式(8)で表される。

【0056】

【化11】

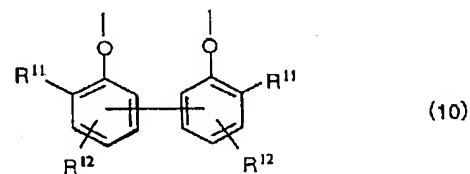


【0057】式中、qは1~6の整数である。Qは、qが1のときは水素原子を表し、またqが2~6のときQはヒドロキシ基のオルト位及びパラ位に重合不活性な置換基を有するヒドロキシフェニル基を1分子中にq個有する化合物のフェノール性水素残基を表す。

【0058】一般式(8)中のQで表されるヒドロキシ基のオルト位及びパラ位に重合不活性な置換基を有するヒドロキシフェニル基を1分子中にq個有する化合物のフェノール性水素残基の代表的な例としては、次の4種の一般式(10)~(13)で表される化合物が挙げられる。

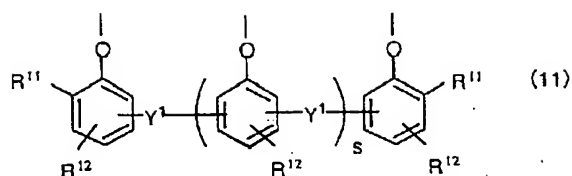
【0059】

【化12】



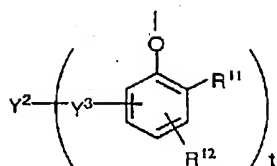
【0060】

【化13】



【0061】

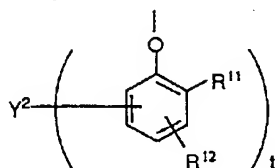
【化14】



(12)

【0062】

【化15】

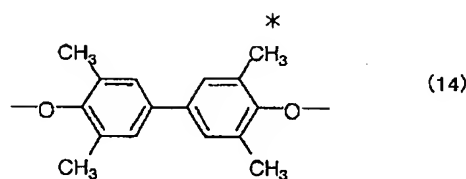


(13)

\*【0063】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 $Y^1$ は脂肪族炭化水素基及びそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素基及びそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 $Y^2$ は脂肪族炭化水素基及びそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素基及びそれらの置換誘導体を表し、 $Y^3$ は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表す。化13において $R^{12}$ と結合した2つのフェニル基、化14における $R^{12}$ と $Y^1$ 、化15における $R^{12}$ と $Y^2$ 、化16における $R^{12}$ と $Y^2$ の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位及びパラ位を示す。 $s$ は0～4の整数であり、 $t$ は2～6の整数を表す。具体例として、下記式化(14)～(18)等が挙げられる。

【0064】

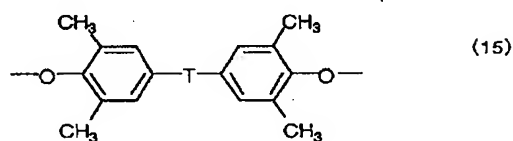
【化16】



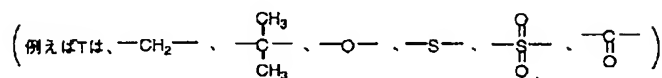
(14)

【0065】

※30※【化17】

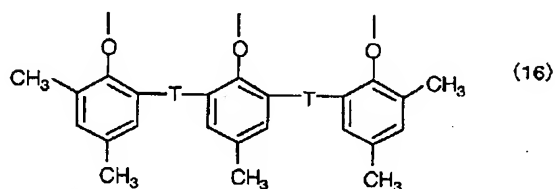


(15)

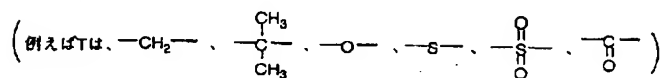


【0066】

★ ★【化18】

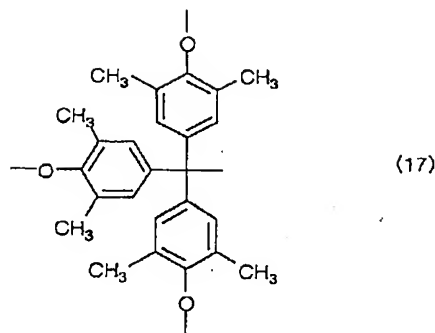


(16)



【0067】

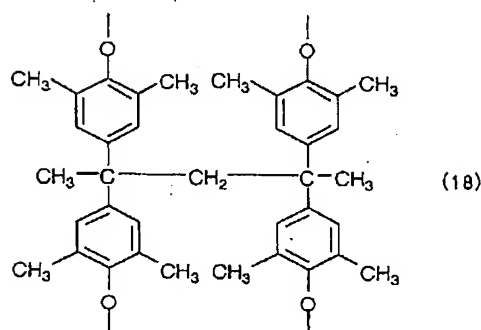
\* \* 【化19】



(17)

【0068】

\* \* 【化20】



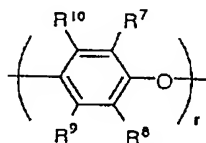
(18)

【0069】一般式(8)中のJは、下記一般式(9)で表される単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖である。

★【0070】

【化21】

★



(9)

【0071】上記一般式(9)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は各々独立に水素原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子を表す。低級アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基等が挙げられ、アリール基の例としてはフェニル基等が挙げられ、ハロアルキル基の例としてはブロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられ、ハロゲン原子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。 $r$ は1以上の整数を表す。

【0072】本発明に用いられる一般式(8)のポリフェニレンエーテル樹脂(B<sub>0</sub>)の好ましい例としては、2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテ

ル)のスチレングラフト重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体等が挙げられる。

【0073】以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂(B<sub>0</sub>)の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

【0074】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)中のメチル基、メチレン基もしくはメチン基の少なくとも1個の水素がアルケニルエーテル基を含む前述の一般式(7)で表される有機基で置換されてなることを特徴とする重合性樹脂(B<sub>1</sub>)は、前記のごときポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)に変性反応により

40

50

アルケニルエーテル基を導入することにより得ることができる。この変性反応の具体例としては、ポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)にアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーをグラフト反応させる等によって行うことができる。

【0075】重合性樹脂(B<sub>1</sub>)中に含まれるアルケニルエーテル基としては、第1の発明のZO基として述べたアルケニルエーテル基と同様のものが挙げられる。

【0076】本発明の重合性樹脂(B<sub>1</sub>)は、アルケニルエーテル基を側鎖または末端部に有する樹脂で、その数平均分子量(シクロヘキサンを溶媒とするGPCによる分析値)は、通常2000~100万、好ましくは8000~10万のものであり、アルケニルエーテル基の含有量は、アルケニルエーテル基の酸素重量を基準として、ポリマーあるいは樹脂重量基準で0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合である。アルケニルエーテル基としては重合性官能基の反応性の観点からプロベニルエーテル基が好ましい。

【0077】以下に前記重合性樹脂(B<sub>1</sub>)ならびにその製造方法についてさらに詳細に説明する。

【0078】本発明の重合性樹脂(B<sub>1</sub>)は、前記のようにして製造したポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)に、アルケニルエーテル基含有不飽和モノマーをグラフト反応させてアルケニルエーテル基を導入することにより得られる。

【0079】このグラフト反応させるアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとしては、第1の発明の一般式(1)で表させるモノマーとして述べたアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーと同様のものが挙げられる。

【0080】グラフト反応は、パーオキシド等のラジカル発生源を用いて、溶液中でポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとを反応させる方法(溶液法)、あるいはポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとラジカル発生源とを溶融混練して反応させる方法(溶融混合法)により行うことができる。該反応生成物が、重合性樹脂(B<sub>1</sub>)である。グラフト反応は、上述した重合性樹脂(A<sub>1</sub>)を得る方法と同様にして行うことができる。

【0081】本発明の重合性樹脂としては、上記の種々の方法により得られるアルケニルエーテル基含有ポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>1</sub>)を単独で、あるいは組み合わせて使用することができ、また、アルケニルエーテル基含有ポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>1</sub>)とアルケニルエーテル基を含まないポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>0</sub>)との混合物であっても良い。またこれらのアルケニルエーテル基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>1</sub>)は、アルケニルエーテル基以外にも水酸基、エステル基、有機ケイ素基、カルボン酸基等の官能基を含有していても良い。

【0082】本発明の重合性樹脂(B<sub>1</sub>)には、所望に応じて、酸化防止剤、熱安定剤などの添加剤を添加することができ、それらの例としては、第1の本発明で挙げた添加剤が使用できるが、これに限定されるものではない。

【0083】また本発明の重合性樹脂(B<sub>1</sub>)の形態も、第1の本発明と同様の形態で得られる。

【0084】第2の本発明で使用するポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)は、公知の方法により少なくとも1種のモノマーを重合することにより製造する。例えば、少なくとも一種の不飽和モノマーを、遷移金属化合物(例えばチタン化合物)／アルミニウム化合物系触媒等を用いて公知の方法により付加共重合してポリオレフィン系樹脂を製造する。

【0085】本発明で用いるポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)を製造するために使用するモノマーとしては、スチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエンおよびアクリロニトリルを挙げることができる。これらのモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0086】本発明のポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)中のメチル基、メチレン基もしくはメチン基の少なくとも1個の水素がアルケニルエーテル基を含む前述の一般式(7)で表される有機基で置換されてなることを特徴とする重合性樹脂(C<sub>1</sub>)は、前記のごときポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)に変性反応によりアルケニルエーテル基を導入することにより得ることができる。変性反応としては、ポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)にアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーをグラフト反応させる等によって行うことができる。

【0087】重合性樹脂(C<sub>1</sub>)中に含まれるアルケニルエーテル基としては、第1の発明のZO基として述べたアルケニルエーテル基と同様のものが挙げられる。

【0088】本発明の重合性樹脂(C<sub>1</sub>)は、アルケニルエーテル基を側鎖または末端部に有する樹脂で、その数平均分子量(シクロヘキサンを溶媒とするGPC分析値)は、通常2000~100万、好ましくは8000~10万のものであり、アルケニルエーテル基の含有量は、アルケニルエーテル基の酸素重量を基準として、ポリマーあるいは樹脂重量基準で0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合である。アルケニルエーテル基としては重合性官能基の反応性の観点からプロベニルエーテル基が好ましい。

【0089】以下に前記重合性樹脂(C<sub>1</sub>)ならびにその製造方法についてさらに詳細に説明する。

【0090】本発明の重合性樹脂(C<sub>1</sub>)は、前記のようにして製造したポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)に、アルケニルエーテル基含有不飽和モノマーをグラフト反応させてアルケニルエーテル基を導入することにより得られる。

【0091】このグラフト反応させるアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとしては、第1の発明の一般式(1)で表させるモノマーとして述べたアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーと同様のものが挙げられる。

【0092】グラフト反応は、パーオキシド等のラジカル発生源を用いて、溶液中でポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとを反応させる方法(溶液法)、あるいはポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)とアルケニルエーテル基含有不飽和モノマーとラジカル発生源とを溶解混練して反応させる方法(溶解混合法)により行うことができる。該反応生成物が、重合性樹脂(C<sub>1</sub>)である。グラフト反応は、グラフト反応は、前述した重合性樹脂(A<sub>1</sub>)を得る方法と同様にして行うことができる。

【0093】本発明の重合性樹脂としては、上記の種々の方法により得られるアルケニルエーテル基含有ポリオレフィン系樹脂(C<sub>1</sub>)を単独で、あるいは組み合わせで使用することができ、また、アルケニルエーテル基含有ポリオレフィン系樹脂(C<sub>1</sub>)とアルケニルエーテル基を含まないポリオレフィン系樹脂(C<sub>0</sub>)との混合物であっても良い。またこれらのアルケニルエーテル基を有するポリオレフィン系樹脂(C<sub>1</sub>)は、アルケニルエーテル基以外にも水酸基、エステル基、有機ケイ素基、カルボン酸基等の官能基を含有していても良い。

【0094】本発明の重合性樹脂(C<sub>1</sub>)には、所望に応じて、酸化防止剤、熱安定剤などの添加剤を添加することができ、それらの例としては、第1の本発明で挙げた添加剤が使用できるが、これに限定されるものではない。また本発明の重合性樹脂(C<sub>1</sub>)の形態も、第1の本発明と同様の形態で得られる。

【0095】第3の発明において、上記の重合性樹脂(A<sub>1</sub>)、重合性樹脂(B<sub>1</sub>)、重合性樹脂(C<sub>1</sub>)のうちの1種を単独で使用するほか、上記の重合性樹脂の2種以上を組み合わせた混合物として使用することもできる。さらに、重合性樹脂(A<sub>1</sub>)、重合性樹脂(B<sub>1</sub>)、重合性樹脂(C<sub>1</sub>)の1種の樹脂または2種以上の混合物に、耐熱性を損なわない範囲の量で、重合性樹脂(A<sub>0</sub>)、重合性樹脂(B<sub>0</sub>)、重合性樹脂(C<sub>0</sub>)を配合しても差し支えない。

【0096】第4の本発明は、上述の第1の本発明の重合性樹脂もしくは第2の本発明の重合性樹脂の硬化方法であり、第5の発明はその硬化方法により得られる硬化樹脂である。上述の第1の本発明の重合性樹脂もしくは第2の本発明の重合性樹脂あるいは重合性樹脂の溶液を、必要により乾燥ブリベーク等を行った後、加熱キュアおよび/または光照射を行い重合させて、耐熱性、耐溶剤性を付与する。加熱キュアの条件は、用いる重合開始剤によって異なるが、温度としては、30℃～400℃、好ましくは100℃～350℃であり、時間としては、数秒から1日、好ましくは10分～5時間程度

であるが、特にこれに限定されるものではない。光照射による重合は、常法により紫外線または電子線を照射することにより容易に重合させることができる。紫外線照射装置としては特に限定されず、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。電子線照射装置としては特に限定されず、例えば、走査型照射装置(日新電機社製)、カーテン型照射装置(岩崎電気社製)等が挙げられる。

【0097】本発明においては、必要によりカチオン重合開始剤および/またはラジカル重合開始剤を使用することができる。カチオン重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤および/または光カチオン重合開始剤を使用することができる。ラジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤および/または光ラジカル重合開始剤を使用することができる。

【0098】熱カチオン開始剤としては、公知の熱カチオン重合開始剤が使用できる。例えば、オニウム塩系開始剤を使用することができる。オニウム塩系開始剤としては、例えば、アリールジアルキルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、アリールジアルキルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジアリールアルキルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、アリールジアルキルスルホニウムテトラフルオロフェニルホウ酸塩等のスルホニウム塩系、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジアリールヨードニウムテトラフルオロフェニルホウ酸塩等のヨードニウム塩系等が挙げられる。これらは市場にて容易に入手することができる。例えば、三新化学工業(株)社製「サンエイドS1シリーズ」等が挙げられる。

【0099】光カチオン開始剤としては、公知の光カチオン重合開始剤が使用できる。例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムホスフェート、p-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe-ヘキサフルオロホスフェート、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられるがこれに限定されるものではない。これらは市場より容易に入手することができる。例えば、旭電化社製、SP-150、SP-170；チバ・ガイギー社製、イルガキュア261；ユニオンカ

ーバイド社製、UVI-6974、UVI-6990；サートマー社製、CD-1012等が挙げられる。本発明において、上記光カチオン重合開始剤としては、オニウム塩を使用することが好ましい。また、上記オニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩及びジアリールヨードニウム塩の内少なくとも1種を使用することが好ましい。

【0100】熱ラジカル開始剤、光ラジカル開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤または光ラジカル開始剤が使用できる。これらのラジカル重合開始剤のうち、熱ラジカル開始剤を使用する場合は、保存安定性の観点から10時間半減期温度は通常80℃以上のもので、好ましくは、120℃以上のものである。このような開始剤として具体的には、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられる。

【0101】ラジカル重合開始剤のうち、光ラジカル開始剤は具体的には、例えば、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート、イソプロピルチオキサントンおよびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。また、これらの光ラジカル開始剤とともに増感剤を使用することもできる。

【0102】カチオン重合開始剤および/またはラジカル重合開始剤は、重合性樹脂あるいはその溶液に添加することにより使用する。添加方法としては、重合性樹脂のペレットもしくは粉末に開始剤を混合する、重合性樹脂と開始剤を溶融混練する、重合性樹脂の溶液に開始剤を混合する等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0103】本発明において、重合性樹脂と上記カチオン重合開始剤および/または上記ラジカル重合開始剤との使用割合は、重量比で通常95:5~99:9:0.01である。重合開始剤の比率が0.01未満では、十分な重合開始重合が得られず、5を越えて使用しても重合速度の更なる向上効果はなく、不経済である。好ましくは、96:4~98:2である。

【0104】本発明においては、所望に応じて増感剤などを添加することができる。増感剤の例としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニル等のカルボニル化合物、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレンなどのニトロ化合物、アン

トラセン、クリセンなどの芳香族炭化水素、ジフェニルジスルフィドなどの硫黄化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンなどの窒素化合物などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0105】第6の本発明は、アルケニルエーテル基を分子内に少なくとも1個有し誘電率が3.0以下である重合性樹脂(D)をカチオン重合もしくはラジカル重合させて得られる硬化樹脂からなることを特徴とする絶縁体である。

【0106】第6の本発明の絶縁体を得るために用いるアルケニルエーテル基を分子内に少なくとも1個有し、誘電率が3.0以下の樹脂(D)としては、以下の(D-1)~(D-4)が挙げられる。

【0107】(D-1)第1の本発明の重合性樹脂である、前述の一般式(1)で表されるモノマーと、一般式(2)~(6)で表されるモノマーから選ばれる一種以上のモノマーとの共重合物で、数平均分子量が2000~100万であることを特徴とする重合性樹脂。

(D-2)第2の本発明の重合性樹脂である、分子内にアルケニルエーテル基を少なくとも1個有する環状オレフィン系樹脂(A<sub>1</sub>)

(D-3)第2の本発明の重合性樹脂である、分子内にアルケニルエーテル基を少なくとも1個有するポリフェニレンエーテル系樹脂(B<sub>1</sub>)

(D-4)第2の本発明の重合性樹脂である、分子内にアルケニルエーテル基を少なくとも1個有するポリオレフィン系樹脂(C<sub>1</sub>)

【0108】この重合性樹脂(D)をカチオン重合もしくはラジカル重合させることにより、本発明の絶縁体を得る。カチオン重合もしくはラジカル重合させる方法については、前述の第4の本発明で述べたとおりである。

【0109】本発明の重合性樹脂(D)をカチオン重合もしくはラジカル重合させて得られる絶縁体は、例えば半導体素子、発光ダイオード、各種メモリー類等の電子素子や、ハイブリッドIC、MCM、配線回路基板あるいは表示部品等のオーバコート材料あるいは層間絶縁材料として用いられる。例えば、電子回路の多層回路基板等の層間絶縁膜として用いられ、該層間絶縁膜は一層でもまた多層でも良く、その膜厚は100μm以下、通常は50μm以下である。また、オーバコート材料、層間絶縁材料の用い方としては、例えば基板に塗布した後、必要に応じて前述のように穴開け等の加工を行い、照射および/または加熱キュアによって耐熱性・耐溶剤性を付与する。また、この操作を繰り返すことによって、多層化することも可能である。これにより得られた絶縁薄膜は、通常吸水率は0.1%以下、絶縁抵抗が10<sup>11</sup>~10<sup>17</sup>Ω/cm、1MHzの誘電率が2.2~3.0、1MHzの誘電正接が0.0001~0.01



程度であり、従来用いられている絶縁材料であるエポキシ樹脂やポリイミド樹脂に比べて、低吸水性であり低誘電率等の電気絶縁性に優れている。一方、耐熱性は従来の絶縁材料と同等であり形成したパターンを300℃のハンダに1分間接触させても、パターンのダレやくずれあるいはふくれ等の異常は認められず、また各種溶剤に対する耐クラック性なども良好であり、シリコン等の無機材料や金属との密着性も良好である。本発明の絶縁体は、従来の絶縁材料に比較して吸水性が大幅に低く、半導体素子・電子部品の信頼性の向上に役立つ。さらに、薄膜層間絶縁材料としては、一般にポリイミド樹脂が良く使用されているが、ポリイミド樹脂は耐熱性は高いものの、一般に誘電率は3.5以上であり、吸水率は1%以上である。これに対し本発明の絶縁体で形成した薄膜層間絶縁膜は誘電率2.8以下であり、吸水率も0.1%以下であることから電子回路の高速化、高密度化にとって大きなメリットを有する。

#### 【0110】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されない。

#### 【0111】実施例1

500mlの攪拌装置、温度制御装置付きの4つ口フラスコにトルエン100gを仕込み、攪拌しながら窒素通気下80℃に温調した。そこに、スチレン25g、プロペノキシエチルメタクリレート89g、イソボルニルメタクリレート48g、パーフルオロプロピルビニルエーテル47g、アゾビスイソブチロニトリル0.1gを240分かけて滴下した後、さらに80℃にて60分熟成した。その後室温まで冷却しフラスコ内の溶液を取り出した。その溶液を減圧乾燥機内で、70℃、10mmHgの減圧下でトルエンを留去することにより、共重合物190gを得た。共重合物を<sup>1</sup>H-NMR(<sup>1</sup>H-NMRにおいてケミカルシフト $\delta$ 1.6、 $\delta$ 4.4、 $\delta$ 6.0)で確認することによりプロベニルエーテル基の導入を確認した。また、GPCにより分子量を確認した結果、数平均分子量250,000であった。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。その溶液を4000オングストローム厚のSiO<sub>2</sub>膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウエハー上にスピンコート法にて塗布し、80℃で10分間乾燥した後、150℃で1分間紫外線を照射(80W/cmの高圧水銀ランプを使用し、距離10cm、照射強度が160mW/cm<sup>2</sup>の条件)し、さらに150℃で3時間重合させたところ、膜厚3 $\mu$ mのオーバーコート膜が得られた。

<誘電率、誘電正接、絶縁抵抗の測定>前記の樹脂組成物の溶液を用いて重合させ、JIS K6911に従って、サンプルを作成し、電気的特性(誘電率、誘電正接、絶縁抵抗)を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0112】実施例2

実施例1と同様の装置にトルエン100gを仕込み、攪拌しながら窒素通気下80℃に温調した。そこに、スチレン32g、プロペノキシエチルメタクリレート114g、イソボルニルメタクリレート62g、アゾビスイソブチロニトリル0.1gを240分かけて滴下した後、さらに80℃にて60分熟成した。その後室温まで冷却しフラスコ内の溶液を取り出した。その溶液を減圧乾燥機内で、70℃、10mmHgの減圧下でトルエンを留去することにより、共重合物190gを得た。共重合物を<sup>1</sup>H-NMRで確認することによりプロベニルエーテル基の導入を確認した。また、GPCにより分子量を確認した結果、数平均分子量260,000であった。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。この溶液を用いて実施例1と同様に重合させたところ、オーバーコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0113】実施例3

実施例1と同様の装置にトルエン100gを仕込み、攪拌しながら窒素通気下80℃に温調した。そこに、パーフルオロプロピルビニルエーテル50g、プロペノキシエチルメタクリレート89g、パーフルオロエチルメタクリレート65g、アゾビスイソブチロニトリル0.1gを240分かけて滴下した後、さらに80℃にて60分熟成した。その後室温まで冷却しフラスコ内の溶液を取り出した。その溶液を減圧乾燥機内で、70℃、10mmHgの減圧下でトルエンを留去することにより、共重合物190gを得た。共重合物を<sup>1</sup>H-NMRで確認することによりプロベニルエーテル基の導入を確認した。また、GPCにより分子量を確認した結果、数平均分子量260,000であった。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。この溶液を用いて実施例1と同様に重合させたところ、オーバーコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0114】実施例4

実施例1と同様の装置にトルエン100gを仕込み、攪拌しながら窒素通気下80℃に温調した。そこに、パーフルオロプロピルビニルエーテル50g、プロペノキシエチルメタクリレート89g、イソボルニルメタクリレート65g、アゾビスイソブチロニトリル0.1gを240分かけて滴下した後、さらに80℃にて60分熟成した。その後室温まで冷却しフラスコ内の溶液を取り出した。その溶液を減圧乾燥機内で、70℃、10mmHgの減圧下でトルエンを留去することにより、共重合物190gを得た。共重合物を<sup>1</sup>H-NMRで確認するこ

とによりブロベニルエーテル基の導入を確認した。また、GPCにより分子量を確認した結果、数平均分子量250,000であった。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。この溶液を用いて実施例1と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0115】実施例5

6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン(MTD)を公知の方法にて開環重合して製造した開環重合体を水素添加して得た環状オレフィン系樹脂[水添率はほぼ100%:数平均分子量約28,000(ポリスチレン換算)]100重量部とブロベノキシエチルメタクリレート20重量部および2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂(株)製「パーヘキサ25B」)7.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度260℃、スクリュ-回転数230rpmの条件で2軸押出機により押出した。この反応生成物を<sup>1</sup>H-NMRで確認することによりブロベニルエーテル基の導入を確認した。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させ溶液を得た。この溶液を用いて実施例1と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0116】実施例6

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、ブロベノキシエチルメタクリレート1.5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂(株)製「パーヘキサ25B」)1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュ-回転数230rpmの条件で2軸押出機により押出した。この反応生成物を<sup>1</sup>H-NMRで確認することによりブロベニルエーテル基の導入を確認した。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させ、その溶液を得た。この溶液を用いて実施例1と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0117】実施例7

公知の方法で得たポリスチレン樹脂[数平均分子量約28,000]100重量部とブロベノキシエチルメタ

クリレート20重量部および2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂(株)製「パーヘキサ25B」)7.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度260℃、スクリュ-回転数230rpmの条件で2軸押出機により押出した。この反応生成物を<sup>1</sup>H-NMRで確認することによりブロベニルエーテル基の導入を確認した。この反応生成物95.0重量部、および光カチオン重合開始剤(ユニオンカーバイド社製「UVI-6990」)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させ、その溶液を得た。この溶液を用いて実施例1と同様に重合させたところオーバコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0118】実施例8

実施例1と同様にして、スチレン/ブロベノキシエチルメタクリレート/イソボルニルメタクリレート/パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合物190gを得た。この共重合物95.0重量部、およびラジカル重合開始剤(1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。その溶液を4000オングストローム厚のSiO<sub>2</sub>膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウエハー上にスピンコート法にて塗布し、80℃で10分間乾燥した後、180℃で300分間重合させたところ、膜厚3μmのオーバコート膜が得られた。実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0119】実施例9

実施例2と同様にして、スチレン/ブロベノキシエチルメタクリレート/イソボルニルメタクリレート共重合物190gを得た。この共重合物95.0重量部、およびラジカル重合開始剤(1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。この溶液を用いて実施例7と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0120】実施例10

実施例2と同様にして、パーフルオロプロピルビニルエーテル/ブロベノキシエチルメタクリレート/パーフルオロエチルメタクリレート共重合物190gを得た。この共重合物95.0重量部、およびラジカル重合開始剤(1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド)5.0重量部をトルエン100重量部に溶解させた。この溶液を用いて実施例7と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0121】実施例11

実施例3と同様にして、パーフルオロプロピルビニルエーテル/ブロベノキシエチルメタクリレート/イソボルニルメタクリレート共重合物190gを得た。この共重

10

20

30

40

50

合物 95、0 重量部、およびラジカル重合開始剤（1、1、3、3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド）5、0 重量部をトルエン 100 重量部に溶解させた。この溶液を用いて実施例 7 と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0122】実施例 12

実施例 4 と同様に、環状オレフィン系樹脂とプロペノキシエチルメタクリレートとの反応生成物を得た。この反応生成物 95、0 重量部、およびラジカル重合開始剤（1、1、3、3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド）5、0 重量部をトルエン 100 重量部に溶解させ溶液を得た。この溶液を用いて実施例 7 と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0123】実施例 13

実施例 5 と同様に、ポリ（2、6-ジメチル-1、4-フェニレンエーテル）とプロペノキシエチルメタクリレートとの反応性生物を得た。この反応生成物 95、0 重量部、およびラジカル重合開始剤（1、1、3、3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド）5、0 重量部をトルエン 100 重量部に溶解させ、その溶液を得た。この溶液を用いて実施例 7 と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0124】実施例 14

実施例 6 と同様に、ポリスチレン樹脂とプロペノキシエチルメタクリレートとの反応生成物を得た。この反応生成物 95、0 重量部、およびラジカル重合開始剤（1、1、3、3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド）5、0 重量部をトルエン 100 重量部に溶解させ、その溶液を得た。この溶液を用いて実施例 7 と同様に重合させたところオーバコート膜が得られた。また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0125】比較例 1

実施例 1 と同様の装置にトルエン 100 g を仕込み、攪拌しながら窒素通気下 80℃に温調した。そこに、スチレン 120 g、グリシジルメタクリレート 89 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を用いて、実施例 1 と同様に反応させることにより、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合物を得た。この共重合物 96 重量部と 4、4'-ビスアジドベンザル（4-メチル）シクロヘキサノン 4 重量部をキシレン 100 重量部に溶解させて溶液を得た。この溶液を用いて実施例 1 と同様に重合させたところ、オーバコート膜が得られた。また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0126】比較例 2

実施例 4 において、プロペノキシエチルメタクリレートの代わりにグリシジルメタクリレートを持ちいて、実施例 4 と同様に反応させることにより、グリシジル基変性

環状ポリオレフィン樹脂を得た。この変性樹脂 96 重量部と 4、4'-ビスアジドベンザル（4-メチル）シクロヘキサノン 4 重量部をキシレン 100 重量部に溶解させて溶液を得た。この溶液を用いて実施例 1 と同様に重合させてオーバコート膜を得、また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0127】比較例 3

実施例 5 において、プロペノキシエチルメタクリレートの代わりにグリシジルメタクリレートを持ちいて、実施例 5 と同様に反応させることにより、グリシジル基変性ポリフェニレンエーテル樹脂を得た。この変性樹脂 96 重量部と 4、4'-ビスアジドベンザル（4-メチル）シクロヘキサノン 4 重量部をキシレン 100 重量部に溶解させて溶液を得た。この溶液を用いて実施例 1 と同様に重合させてオーバコート膜を得、また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0128】比較例 4

実施例 6 において、プロペノキシエチルメタクリレートの代わりにグリシジルメタクリレートを持ちいて、実施例 6 と同様に反応させることにより、グリシジル基変性ポリスチレン樹脂を得た。この変性樹脂 96 重量部と 4、4'-ビスアジドベンザル（4-メチル）シクロヘキサノン 4 重量部をキシレン 100 重量部に溶解させて溶液を得た。この溶液を用いて実施例 1 と同様に重合させてオーバコート膜を得、また実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0129】

#### 【表 1】

		誘電率	誘電正接	絶縁抵抗
				( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例	1	2.4	0.0006	$6 \times 10^{16}$
実施例	2	2.4	0.0005	$6 \times 10^{16}$
実施例	3	2.2	0.0004	$3 \times 10^{16}$
実施例	4	2.3	0.0005	$4 \times 10^{16}$
実施例	5	2.4	0.0007	$7 \times 10^{16}$
実施例	6	2.7	0.0009	$5 \times 10^{17}$
実施例	7	2.6	0.0008	$8 \times 10^{16}$
実施例	8	2.4	0.0006	$6 \times 10^{16}$
実施例	9	2.4	0.0005	$6 \times 10^{16}$
実施例	10	2.2	0.0004	$3 \times 10^{16}$
実施例	11	2.3	0.0005	$4 \times 10^{16}$
実施例	12	2.4	0.0007	$7 \times 10^{16}$
実施例	13	2.7	0.0009	$5 \times 10^{17}$
実施例	14	2.6	0.0008	$8 \times 10^{16}$
比較例	1	3.0	0.0009	$8 \times 10^{16}$
比較例	2	2.9	0.0008	$5 \times 10^{16}$
比較例	3	3.1	0.0010	$4 \times 10^{17}$
比較例	4	2.9	0.0009	$5 \times 10^{16}$

【0130】実施例の絶縁体は、誘電率、誘電正接、絶縁抵抗、耐熱性の点で、いずれも優れた性能を示した。＊

＊特に誘電率の点で、本発明の一般式(1)で表されるモノマー(1)を含まない比較例1に比べて、実施例はいずれも優れることが表1から明らかである。なお、比較例1は本発明のモノマー(1)の代わりにグリシジルメタクリレートを用い、他のモノマーと共重合して得られるものであり、これは実施例1、2、3、8、9、10と比較するために合成、評価を行った。また、比較例2～4は本発明のモノマー(1)の代わりにグリシジルメタクリレートで変性して得られるものであり、これは実施例4、5、6、7、11、12、13、14と比較するために合成、評価を行った。

【0131】

【発明の効果】本発明の重合性樹脂、および重合性樹脂をカチオン重合もしくはラジカル重合させて得られる絶縁体は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、低誘電率、密着性、耐薬品性等に優れた薄膜を形成することができる。特に各種電気機器、電子部品、半導体素子に使用される回路基板に用いるオーバーコート材料あるいは層間絶縁材料を構成する重合性樹脂組成物および絶縁体に適する。なお、本発明の重合性樹脂組成物および絶縁体は前記のような技術分野の使用に限定されるものではなく、前記のような優れた耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、低誘電率、耐薬品性等の特性を生かし、種々の分野で用いることができ、特に薄膜の形成に使用することができる優秀な材料である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

C 08 F 220/40  
299/02  
C 08 G 61/10  
65/42  
H 01 B 3/44

F I

C 08 F 220/40  
299/02  
C 08 G 61/10  
65/42  
H 01 B 3/44

Z